

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年12月13日 (13.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/94482 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00

正 弘 (YATAKE, Masahiro) [JP/JP]. 宮 林 利 行
(MIYABAYASHI, Toshiyuki) [JP/JP]. 林 広 子
(HAYASHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪
市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
Nagano (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04788

(22) 国際出願日: 2001年6月6日 (06.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 弁理士 宮越典明(MIYAKOSHI, Noriaki);
〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク
森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): JP, US.

(30) 優先権データ:
特願2000-170930 2000年6月7日 (07.06.2000) JP
特願2000-170933 2000年6月7日 (07.06.2000) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 矢竹

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。



(54) Title: INK SET FOR INK-JET RECORDING

A1

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インクセット

WO 01/94482

(57) Abstract: An ink set for ink-jet recording which has a high color density on plain paper and on ink-jet recording papers, has satisfactory color reproducibility, and is excellent in delivery stability and storage stability. The ink set comprises a combination of black, yellow, magenta, and cyan inks each comprising a colorant comprising a pigment and/or dye surrounded by a polymer, an infiltrating agent, and water. Alternatively, the ink set comprises one or more combinations of such "black, yellow, magenta, and cyan inks", wherein the combinations differ at least in concentration. The pigment used in the black colorant is C.I. Pigment Black 7; the yellow colorant comprises one or more pigments selected among C.I. Pigment Yellows 55, 74, 110, 128, 150, 155, and 180; the magenta colorant comprises one or more pigments selected among C.I. Pigment Reds 122, 202, and 209; and the cyan colorant comprises one or more pigments selected among C.I. Pigment Blues 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, and 16.

[続葉有]



(57) 要約:

普通紙、専用紙に対して色濃度が高く、色再現性の良好で、吐出安定性、保存安定性に優れるインクジェット記録用インクセットを提供する。

そして、本発明は、少なくとも顔料及び／又は染料をポリマーで包含した着色剤、浸透剤、水よりなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの組合せからなる、又は、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上の“ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク”の組合せからなるインクジェット記録用インクセットであって、前記ブラック着色剤に使用される顔料がC.I.ピグメントブラック7、前記イエロー着色剤に使用される顔料がC.I.ピグメントイエロー-55, 74, 110, 128, 150, 155, 180から選択される1種又は2種以上の顔料、前記マゼンタ着色剤に使用される顔料がC.I.ピグメントレッド122, 202, 209から選択される1種又は2種以上の顔料、前記シアン着色剤に使用される顔料がC.I.ピグメントブルー-15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16から選択される1種又は2種以上の顔料であるインクジェット記録用インクセットである。

明細書

インクジェット記録用インクセット

<技術分野>

本発明は、インクジェット記録方法に用いるインクセットに関し、普通紙、コート紙、光沢紙等のインクジェット記録用専用紙等の記録媒体に対して高品質の印刷画像が得られ、且つ保存安定性に優れるインクジェット記録用インクセットに関する。特に、本発明は、(1)少なくとも顔料及び／又は染料をポリマーで包含した着色剤であって、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンを組み合わせた、又は、更にオレンジ、グリーンを組み合わせたインクジェット記録用インクセット、(2)少なくとも顔料及び／又は染料をポリマーで包含した着色剤であって、ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの夫々が濃度の異なる1種類以上のインクを組み合わせたインクジェット記録用インクセットに関する。

<背景技術>

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては、電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

このようなインクジェット記録に用いられるインクには、種々の特性が要求されている。例えば、(a)被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、(b)乾燥性がよいこと、(c)様々な被記録体表面に均一に印字できること、(d)カラ

一印字等の多色系の印字において、隣り合った色が混じり合わないこと、(e)カラ一画像の保存性が良好なことなどの特性が要求されている。

上記(a)～(e)のような要求特性に対して、インクとしては、染料インク、顔料インクが検討されている。染料を用いたインクは、発色性に優れるものの、耐光性、耐水性に劣ることから、最近は顔料インクの検討がされている。

顔料を用いたインクの多くは、主に浸透性を抑えることで、紙表面に対するインクのぬれを抑え、紙表面近くにインク滴をとどめることで印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。

しかしながら、紙に対するぬれを抑えるインクでは、紙種の違いによるにじみの差が大きく、カラー印字等の多色系の印字において、隣り合った色が混色してしまうという課題を有し、更に耐擦過性が悪くなるという課題もある。

このような課題を解決するため、インクの紙への浸透性を向上させるために浸透剤の添加が試みられている。例えば、グリコールエーテルを用いた例が開示されており、特開昭 56-147861 号公報には、トリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例が、特開平 9-111165 号公報には、エチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例などが開示されている。また、米国特許第 5,156,675 号明細書には、ジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加が、米国特許第 5,183,502 号明細書には、アセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール 465 (日信化学社製)の添加が、米国特許第 5,196,056 号明細書には、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール 465 の併用が提案されている。さらに、米国特許第 2,083,372 号明細書には、ジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることが提案されている。

また、従来の顔料を用いたインクでは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性媒体中に分散させることが一般的に行われている。しかし、顔料の分散安定性を確保しながら“インクの浸透性”を向上させることが容易でない、という問題があった。

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて“顔料を分散した顔料分散液”を調製し、この顔料分散液を使用することで浸透性を向上させた顔料インクにおいては、分散剤が顔料表面に単に吸着しているだけであることから、インクが細いノズルを通って吐出される際に、強い剪断力が掛かると、吸着した分散剤が離脱して分散性が劣化し“吐出が不安定となる傾向”が認められることがある。また、該顔料インクを長期間保存した場合には、分散性が不安定となる傾向も見受けられることがある。

この問題点を解決する手段として、分散剤の添加量を増加する方法が考えられるが、この場合には、顔料表面に吸着されずにインク中に溶解している分散剤の液中の存在量が増すために、普通紙や再生紙に印字したとき、にじみが発生しやすい、ノズル周囲がインクで濡れて吐出が不安定となりやすい、等の現象が起こり易い。

さらにまた、前記顔料インク(界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて“顔料を分散した顔料分散液”を調製し、この顔料分散液を使用することで浸透性を向上させた顔料インク)で普通紙や再生紙等に印字した場合には、着色成分である顔料が、記録媒体表面の紙纖維表面上に残りにくいという傾向があり、そのため、印刷濃度が得られず、発色も良くないという傾向がある。また、一般に、初期から顔料表面に吸着されないで液中に溶解している分散剤や、顔料から脱離した分散剤によって、インクの粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量は制限されることが多く、特に普通紙や再生紙において、十分な印刷濃度を得ることができない。このため、良好な発色を得ることができず、高品位の印刷画質を得ることが難しい。さらに、インクをヘッドに充填した状態で長期保存した場合に、分散安定性が劣化して、インクがプリンタのノズルから吐出し難くなる場合も見受けられた。

これに対して、吐出安定性、分散安定性、印刷濃度、発色性等を高めることを目的とし、該目的を達成する手段として、表面に何らかの処理を施した顔料を用いたインクの提案がされている。

処理を施した顔料を用いたインクとしては、例えば、特開平 8-319444 号公報に掲載されている「顔料粒子の表面を酸化処理したもの」、特公平 7-94634 号公報や特開平 8-59715 号公報に掲載されている「顔料微粒子をカプセル化したもの」、特開平 5-339516 号公報、特開平 8-302227 号公報、特開平 8-302228 号公報、特開平 8-81647 号公報に掲載されている「顔料粒子の表面にポリマーをグラフト重合したもの」が提案されているが、十分な解決には至っていない。また、特開平 5-320276 号公報には「両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法」が提案されているが、マイクロカプセル化にあたり、予め重合したポリマーを用いると、カプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題がある。

上記の提案のほかに、特開平 8-218015 号公報、特開平 8-295837 号公報、特開平 9-3376 号公報、特開平 8-183920 号公報、特開平 10-46075 号公報、特開平 10-292143 号公報、特開平 11-80633 号公報、特開平 11-349870 号公報、特開 2000-7961 号公報には「転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインク」が、特開平 9-31360 号公報、特開平 9-217019 号公報、特開平 9-316353 号公報、特開平 9-104834 号公報、特開平 9-151342 号公報、特開平 10-140065 号公報、特開平 11-152424 号公報、特開平 11-166145 号公報、特開平 11-199783 号公報、特開平 11-209672 号公報には「酸析法によって、アニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインク」が提案されている。

更に、特開平 9-286939 号公報、特開 2000-44852 号公報、特開 2000-53897 号公報、特開 2000-53898 号公報、特開 2000-53899 号公報、特開 2000-53900 号公報には「転相乳化法によって、ポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインク」が提案されている。

しかしながら、上記した「転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤」や、前記した「グリコールエーテル類やアセチレングリコール系界面活性剤等の界面

活性剤を浸透剤として用いたインク」では、「顔料に吸着されなかった樹脂がインク中に溶解して存在する」, 「顔料に吸着された樹脂の脱離が起きてインク中に溶解する樹脂量が増す」等によって、普通紙や再生紙に印字した場合に、着色成分である顔料が記録媒体表面の紙纖維表面上に残りにくいため、印刷濃度が得られにくく、発色も良くない。また、にじみも発生しやすく、ノズルの周囲がインクで濡れて吐出が不安定となりやすい等の現象も起こり易かったりする、など特に普通紙や再生紙での画像品質が十分とは言えない。

また、色材の種類やインクの浸透性によって色再現範囲が大きく異なり、さらに顔料の分散安定性、特に長期間放置することによる分散安定性が劣ることが知られており、顔料がヘッドを詰まらせる等大きな問題を抱えている。

先にも述べたとおり、インクの着色剤として顔料を用いた場合、その種類毎に異なる表面物性を有するため、分散安定化を図る目的で、適宜加える分散剤の種類や添加量を変えて、各顔料に適した分散手法を選択しなければならない。このような分散体の構成では、次の(1), (2)のような課題(問題点)が生じる。

(1) 適切な色再現範囲および高彩度が得られる顔料をインクの着色剤として選択しても、インクにした場合の物性値が、インクジェットとして好ましい範囲とならず、結局、本来顔料の組み合わせが本質的に有する能力を活かしきれないという問題が生じる。

(2) インクジェット記録用インクは、紙への浸透性を高めることでカラーブリードの防止を達成する場合が多いが、紙へ浸透性を付与するためのインク添加物は、往々にして顔料への分散剤の吸着をはずし、凝集物を生じたり、インクの物性値変化を引き起こすなどの問題が生じる。

＜発明の開示＞

本発明者等は、インクの着色剤として顔料を用いたインクジェット記録用インクセットにおいて、特定の顔料の組み合わせが、良好なカラー画像を実現できるとの知見(以下“第1の知見”という)を得た。さらに、これらの顔料をポリマー

で包含した着色剤とすることで、上記課題を解決できることを確認した。

また、本発明者等は、インクの着色剤として顔料を用いたインクジェット記録用インクセットにおいて、特定の顔料の組み合わせで、添加濃度が異なる 1 種類以上の“ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク”を用いることで、良好なカラー画像を実現できるとの知見(以下“第 2 の知見”という)を得た。さらに、これらの顔料をポリマーで包含した着色剤とすることで、専用紙における定着性、光沢感の相違(光沢ムラ)等上記課題を解決できることを確認した。

本発明は、上記第 1 および第 2 の知見に基づくものであって、その目的とするところは、

第一に、顔料濃度の最適化が可能であり、顔料インクの設計が極めて容易に行うことができ、かつ所望の中間色を発色させることができ、良好なカラー画像を実現しうるインクジェット記録用インクセットを供給することにあり、

第二に、インクの分散安定性に優れるインクジェット記録用インクセットを供給することにある。

本発明は、前記目的を達成する技術的構成として、「少なくとも顔料および/または染料をポリマーで包含した着色剤、浸透剤、水よりなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラック、イエロー、マゼンタおよびシアンの組み合わせからなること」を特徴とする。また、本発明は、上記 4 色(ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン)に加えて、オレンジ、グリーンの組み合わせからなることを特徴とする。

さらに、本発明は、前記目的を達成する技術的構成として、前記“ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン”が、

- ・少なくとも 1 種類以上のブラックインク、少なくとも 1 種類以上のイエローインク、少なくとも 1 種類以上のマゼンタインク、少なくとも 1 種類以上のシアンインクの組み合わせからなること、

- ・少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のブラックインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のイエローインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のマゼンタインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のシアニンインクの組み合わせからなること、

を特徴とする。

そして、前記ブラック着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブラック7であり、前記イエロー着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントイエロー55, 74, 110, 128, 150, 155, 180から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記マゼンタ着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントレッド122, 202, 209から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記シアニン着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16から選択される1種または2種以上の顔料であることを特徴とする。

また、前記オレンジ着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントオレンジ36, 43から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記グリーン着色剤に使用される顔料がC. I. ピグメントグリーン7, 36から選択される1種または2種以上の顔料であることを特徴とする。

本発明に係るインクジェット記録用インクセットは、前記したように、少なくとも顔料をポリマーで包含した着色剤で、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアニンの4色に特定の顔料を組み合わせたこと、さらに、特定顔料のオレンジ、グリーンを加えたことにより、顔料濃度の最適化が可能であり、顔料インクの設計が極めて容易に行うことができ、かつ、所望の中間色を発色させることができ、良好なカラー画像を実現し得るインクジェット記録用インクセットを供給することにある。さらに、顔料をポリマーで包含することで“インクの分散安定性”をより優れたものにすることができる。

インクジェット記録方法においては、カラーインク組成物を“印刷する／印刷しない”の2値制御によって、カラー画像を表現する。従って、解像度との関係

で表現できる色の数は限られることとなるが、本発明においては、特に、オレンジ、グリーンを加えることにより、表現できる色の数が大幅に増えるという顕著な作用効果が生じる。

さらに、本発明に係る上記インクセットは、顔料を着色剤としてすることで、次のような作用効果が生じる。顔料を着色剤とするインクは、染料を着色剤とするインクと比較して、透明性が低い。従って、2色以上のインク組成物を同時印刷すると、印刷面の明度が低くなり、また、彩度も下がるという傾向がある。この傾向は、単位面積当たりのインク付着量が高くなる場合、例えば赤または緑を印刷した時に顕著となる。

本発明において、特に、オレンジ顔料、グリーン顔料を使用することにより、赤色または緑色印刷時のインク付着量を下げることができ、明度、彩度の高い印刷物を得ることができる。この現象は、染料インクでも認められるが、インク組成物の透明度が低い顔料の方が効果が大きい。また、顔料を着色剤とした場合に通常得られる効果、すなわち、高い耐水性、耐候性も同時に実現できる。

また、本発明に係るインクジェット記録用インクセットは、前記したように、少なくとも顔料をポリマーで包含した着色剤で、少なくとも添加濃度の異なる1種類以上のブラックインク、少なくとも添加濃度の異なる1種類以上のイエローインク、少なくとも添加濃度の異なる1種類以上のマゼンタインク、少なくとも添加濃度の異なる1種類以上のシアンインクの4色に特定の顔料を組み合わせたことからなることを特徴とし、これにより、顔料濃度の最適化が可能であり、顔料インクの設計が極めて容易に行うことができ、かつ、所望の中間色を発色させることができ、良好なカラー画像を実現し得る作用効果が生じる。

さらに、顔料をポリマーで包含することで、インクの定着性、光沢感の相違による画質の劣化を改良し、“インクの分散安定性”をより優れたものにすることができる。また、顔料を着色剤とした場合に通常得られる効果、すなわち、高い耐水性、耐候性も同時に実現できる。

本発明に係るインクジェット記録用インクセットは、また、前記“顔料および

／または染料をポリマーで包含した着色剤”の添加量が、0.5～30重量%であることを特徴としている。

さらに、前記“顔料および／または染料を包含するポリマー”が、

- ・ポリアクリル酸エステル、ステレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含イオウポリマーからなる群から選ばれたものを主成分とすること、
- ・重合性界面活性剤とモノマーとの重合体であること、

を特徴としている。

そして、前記重合性界面活性剤が、構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを有することを特徴とし、また、前記重合性基が、ビニル基、アクリル基、アクリロイル基、メタクロイル基からなる群から選ばれたものであること、前記親水基が、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩からなる群より選択されるものであることを特徴としている。

さらに、前記“顔料および／または染料を包含するポリマー”が、架橋構造を有する重合体であることを特徴とし、そして、前記架橋構造を有する重合体が、重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの重合体であることを特徴としている。この架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、少なくとも架橋性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴としている。

また、前記インクジェット記録用インクセットのインクが、表面張力を40mN/m以下にする物質及びグリセリンを更に含んでなることを特徴とし、この“表面張力を40mN/m以下にする物質”としては、

- ・少なくともアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1,2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質であること、
- ・少なくともアセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤から選ばれた1種以上と、グリコールエーテル類および／ま

たは 1,2-アルキレングリコールから選ばれた 1 種以上とからなる物質であること、を特徴としている。

そして、前記“アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤”が、2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3、6-ジオールおよび／または該 2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオールにエチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基が平均で 30 個以下付加したこと、前記グリコールエーテル類が、ジエチレングリコールモノ(炭素数 4～8 のアルキル)エーテル、トリエチレングリコールモノ(炭素数 4～8 のアルキル)エーテル、プロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル、ジプロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテルから選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であること、前記 1,2-アルキレングリコールが、1,2-(炭素数 4～10 のアルキル)ジオール、具体的には、1,2-ペンタンジオールおよび／または 1,2-ヘキサンジオールであること、前記“プロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル、ジプロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル”が、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴としている。

＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明に係るインクジェット記録用インクセットは、前記したとおり、「少なくとも顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤、浸透剤、水よりもインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラック、イエロー、マゼンタおよびシアン(更にオレンジ、グリーン)の組み合わせからなる」ことを特徴とし、また、前記“ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン”が、「少なくとも 1 種類以上(添加濃度が異なる 1 種類以上)の“ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク”の組み合わせからなる」ことを特徴とする。

本発明において、前記着色剤の添加量は、0.5～30重量%が好ましいが、さらには1.0～12重量%が好ましい。0.5重量%未満の添加量では、印字濃度が確保できにくくなり、また、30重量%を超える添加量では、インクの粘度増加や、粘度特性に構造粘性が生じ、吐出安定性が悪くなる傾向になる。

[顔料]

本発明の着色剤に使用される顔料について例示すると、以下の通りである。

ブラック用の無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の黒色有機顔料を用いることができる。このうち「C. I. ピグメントブラック7」が好ましい。

イエロー用顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1(ハンザイエロー), 3(ハンザイエロー10G), 12, 13, 14, 17, 24(フラバントロンイエロー), 34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 108(アントラビリミジンイエロー), 109, 110, 113, 117(銅錯塩顔料), 120, 128, 133(キノフタロン), 138, 139(イソインドリノン), 147, 150, 151, 153(ニッケル錯体顔料), 154, 155, 156, 167, 172, 180等を挙げることができる。このうち「C. I. ピグメントイエロー55, 74, 93, 109, 110, 128, 150, 155, 156, 180」が好ましく、より好ましくは「C. I. ピグメントイエロー55, 74, 110, 128, 150, 155, 180」から選択される1種または2種以上の顔料である。

マゼンタ用顔料としては、C. I. ピグメントレッド1(パラレッド), 2, 3(トルイジンレッド), 5(ITR Red), 7, 9, 10, 11, 12, 17, 30, 31, 38(ピラゾロンレッド), 42, 88(チオインジゴ), 112(ナフトールAS系), 114(ナフトールAS系), 122(ジメチルキナクリドン), 123, 144, 149, 150, 166, 168(アントアントロンオレンジ), 170(ナフトールAS系), 171, 175, 176, 177, 178, 179(ベリレンマルーン), 185, 187, 202, 209(ジクロロキナクリドン), 219, 224(ベリレン

系), 245(ナフトール AS 系)、または、C. I. ピグメントバイオレット 19(キナクリドン), 23(ジオキサジンバイオレット), 32, 33, 36, 38, 43, 50 等を挙げることができる。このうち「C. I. ピグメントバイオレット 19, C. I. ピグメントレッド 122, 202, 209」が好ましく、より好ましくは「C. I. ピグメントレッド 122, 202, 209」から選択される 1 種または 2 種以上の顔料である。

シアン用顔料としては、C. I. ピグメントブルー 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16(無金属フタロシアニン), 18(アルカリブルートナー), 25, 60(スレンブルー), 65(ビオラントロン), 66(インジゴ)等を挙げることができる。このうち「C. I. ピグメントブルー 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16」から選択される 1 種または 2 種以上の顔料の使用が好ましい。

オレンジ用顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ 1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 34, 36, 38, 43 等を挙げることができ、このうち「C. I. ピグメントオレンジ 36, 43」から選択される 1 種または 2 種以上の顔料の使用が好ましい。

グリーン用顔料としては、C. I. ピグメントグリーン 7(フタロシアニングリーン), 10(グリーンゴールド), 36, 37 等を挙げることができ、このうち「C. I. ピグメントグリーン 7, 36」から選択される 1 種または 2 種以上の顔料の使用が好ましい。

前記顔料の粒径は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子からなる顔料、より好ましくは $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の粒子からなる顔料である。

[染料]

本発明の着色剤に使用される染料としては、水に不溶もしくは難溶の染料が好ましく、具体的には、例えば、油溶性染料、塩基性染料、分散染料、建染染料、硫化染料、有機溶剤溶解染料、反応染料などを挙げることができる。

[ポリマー(重合体) : 架橋構造を有する、または、有しない重合体]

本発明において、顔料および/または染料を包含するポリマーは、ポリアクリル酸エステル、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン、ポリエ

ステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含イオウポリマーからなる群から選ばれたものを主成分とすることを特徴とし、さらに、重合性界面活性剤とモノマーの重合体であることを特徴とする。

本発明に用いられるポリマー(架橋構造を有する重合体)で色材を包含した着色剤は、色材を、構造中に重合性基(架橋反応性基)と疎水性基と親水性基とを有する重合体(ポリマー)を用いて転相乳化することによって包含し、更に架橋剤と架橋反応を行うことで得ることができる。

詳しくは、色材と、重合性基(架橋反応性基)と疎水性基と親水性基とを有する重合体と、架橋剤とを有機溶媒中に添加し、得られた溶液または分散液に、中和剤と必要によっては界面活性剤(界面活性剤は反応性界面活性剤を使用するのが好ましい)を加える。得られた混合液を有機溶媒相とし、有機溶媒相または水のいずれか一方を攪拌しながら、該有機溶媒相に水を投入するか、または、水中に該有機溶媒相を投入することによって転相乳化させて、色材を“架橋反応性基と親水性基とを有する重合体と架橋剤とからなる有機相”で内包させる。この際に、架橋反応を引き起こす触媒は、有機溶媒相と水相の何れに添加してもよいが、かかる触媒が油溶性のものであれば有機溶媒相に、水溶性であれば水相に添加するのが好ましい。次いで、架橋反応が起こる所定の温度で所定時間、架橋反応を行った後、蒸留法や減圧蒸留法等の一般的な方法で有機溶媒を留去して、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が水相中に分散した分散液を得ることができる。

上記の本発明に用いられるポリマー(重合体)は、重合性基(架橋反応性基)と疎水性基と親水性基とを少なくとも有するものであればよく、例えば、ビニル系重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、エポキシ系樹脂、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

上記の本発明に用いられるポリマー(重合体)の親水性基は、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、スルホン酸基、および、これらの塩ならびに第4級アンモニウム塩が挙げられ、これらから選択される。

上記の本発明に用いられるポリマー(重合体)の架橋反応性基は、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、不飽和炭化水素基が挙げられ、これらから選択される。この不飽和炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基が挙げられ、これらから選択される。

本発明の好ましい形態では、前記ポリマー(重合体)としては、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体が用いられる。かかる重合体は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる1個以上の親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、グリシジル基、イソシアネート基等の架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、これらのモノマーと共に重合し得るモノマーとを、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーキド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤の存在下で、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、非プロトン系溶剤などの溶媒中で溶液重合を行うことによって得ることができる。

溶液重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加しても良い。例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエ

チルキサントゲンジスルフィド，ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド，テトラエチルチウラムジスルフィド，テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素，臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン，メタクロレイン，アリルアルコール，2-エチルヘキシルチオグリコレート，タービノーレン， α -テルピネン， γ -テルピネン，ジベンテン， α -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい。さらに、9,10-ジヒドロアントラセン，1,4-ジヒドロナフタレン，インデン，1,4-シクロヘキサン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン，2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

重合は、通常30~100°C、好ましくは50~80°Cで1~10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤，モノマー，溶剤の種類などにより適宜選定される。また、重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈澱，溶剤留去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離，クロマトグラフ法，抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。このようにして得られる重合体の重量平均分子量は、色材を包含する容易さと架橋の容易さの観点から、1000~50000が好ましく、より好ましくは1000~30000である。

親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、カルボキシリ基を有するアクリルモノマーとして、例えば、アクリル酸，メタクリル酸，クロトン酸，エタアクリル酸，プロピルアクリル酸，イソプロピルアクリル酸，イタコン酸，フマール酸等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート，ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げら

れる。ホスホン基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマー、エポキシ基を有するモノマー、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマー等が挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。また、水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても製造することが可能である。エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

これらのモノマーと共に重合し得るモノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の油脂脂肪酸

とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物；スチレン， α -メチルスチレン， \circ -メチルスチレン， m -メチルスチレン， p -メチルスチレン， p -tert-ブチルスチレン等のスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジルやイタコン酸エチル等のイタコン酸エステル；マレイイン酸ジメチルやマレイイン酸ジエチル等のマレイイン酸エステル；スマール酸ジメチルやスマール酸ジエチル等のスマール酸エステル；アクリロニトリル，メタクリロニトリル，酢酸ビニル，アクリル酸イソボルニル，メタクリル酸イソボルニル，アクリル酸アミノエチル，アクリル酸アミノプロピル，アクリル酸メチルアミノエチル，アクリル酸メチルアミノプロピル，アクリル酸アミノエチルアミド，アクリル酸アミノプロピルアミド，アクリル酸メチルアミノエチルアミド，アクリル酸メチルアミノプロピルアミド，アクリル酸エチルアミノエチルアミド，アクリル酸エチルアミノプロピルアミド，メタクリル酸アミド，メタクリル酸アミノエチル，メタクリル酸アミノプロピル，メタクリル酸メチルアミノエチル，メタクリル酸メチルアミノプロピル，メタクリル酸エチルアミノエチル，メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド，メタクリル酸メチルアミノエチルアミド，メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド，メタクリル酸エチルアミノエチルアミド，メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド，アクリル酸ヒドロキシメチル，アクリル酸-2-ヒドロキシエチル，アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル，メタクリル酸ヒドロキシメチル，メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル，メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル， N -メチロールアクリルアミド，アリルアルコール等が挙げられる。

架橋剤は、前記重合体の架橋反応性基と反応して架橋するものであって、前記重合体の架橋反応性基と反応する官能基を分子構造中に少なくとも2個以上有するものが用いられる。

前記重合体の架橋反応性基がグリシジル基である場合は、アミノ基，カルボキ

シル基，水酸基，N-メチロール基，N-メチロールエーテル基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレンアミン族，N-アミノエチルピペラジン，メタキシレンジアミン，1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン，ポリアミド等の脂肪族アミン類；パラメンタンジアミン，メソホロンジアミン，ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン，2-エチル-4-メチルイミダゾール等の環状脂肪族アミン類；メタフェニレンジアミン，4,4'-ジアミノジフェニルアミン，4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等の芳香族アミン類；無水フタル酸，無水ピロメリット酸，ナジック酸無水物等の酸無水物類等が挙げられる。

前記重合体の架橋反応性基がイソシアネート基である場合は、カルボキシル基，水酸基，アミノ基，メルカプト基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、ポリエーテルポリオール，ポリテトラメチレンエーテルグリコール，アルキレンオキサイド共重合ポリオール，エポキシ樹脂変成ポリオール，ラクトン系ポリエステルポリオール，縮合系ポリエステルポリオール，ポリカーボネートジオール，アクリルポリオール，ポリブタジエンポリオール，含リンポリオール，ハロゲン含有ポリオール等のポリオール類；ポリエーテルポリアミン，ポリテトラメチレンエーテルジアミン，アルキレンオキサイド共重合ポリアミン，エポキシ変成ポリアミン，縮合系ポリエステルポリアミン，ポリカーボネートポリアミン，アクリルポリアミン等のポリアミン類；ポリエーテルポリチオール，ポリテトラメチレンエーテルジチオール，アルキレンオキサイド共重合ポリチオール，エポキシ樹脂変成ポリチオール，ラクトン系ポリエステルポリチオール，縮合系ポリエステルポリチオール，ポリカーボネートジチオール，アクリルポリチオール，ポリブタジエンポリチオール，含リンポリチオール，ハロゲン含有ポリチオール等のポリチオール類等が挙げられる。

前記重合体の架橋反応性基が水酸基である場合は、グリシジル基，イソシアネート基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

前記重合体の架橋反応性基が不飽和炭化水素基である場合は、ビニル基，アリ

ル基，アクリロイル基，メタクリロイル基，プロペニル基，ビニリデン基，ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート，ジエチレングリコールジアクリレート，トリエチレングリコールジアクリレート，テトラエチレングリコールジアクリレート，ポリエチレングリコールジアクリレート，アリルアクリレート，ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート，ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート，1,3-ブチレングリコールジアクリレート，1,6-ヘキサンジオールジアクリレート，ネオペンチルグリコールジアクリレート，プロビレングリコールジアクリレート，ポリプロピレングリコールジアクリレート，2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン，2,2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン，ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート，1,4-ブタンジオールジアクリレート，ジシクロペンタニルジアクリレート，ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート，ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート，ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート，ペンタエリスリトールトリアクリレート，テトラブロモビスフェノールAジアクリレート，トリグリセロールジアクリレート，トリメチロールプロパントリアクリレート，トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート，エチレングリコールジメタクリレート，ジエチレングリコールジメタクリレート，トリエチレングリコールジメタクリレート，テトラエチレングリコールジメタクリレート，ポリエチレングリコールジメタクリレート，プロビレングリコールジメタクリレート，1,3-ブチレングリコールジメタクリレート，1,4-ブタンジオールジメタクリレート，1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート，ネオペンチルグリコールジメタクリレート，2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン，2,2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-

-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル]プロパン, 2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル]プロパン, テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート, ジシクロペントニルジメタクリレート, ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート, グリセロールジメタクリレート, ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート, ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート, ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート, ペンタエリスリトールトリメタクリレート, ペンタエリスリトールテトラメタクリレート, トリグリセロールジメタクリレート, トリメチロールプロパントリメタクリレート, トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート, アリルメタクリレート, ジビニルベンゼン, ジアリルフタレート, ジアリルテレフタレート, ジアリルイソフタレート, ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

前記架橋剤は、架橋反応性基と親水性基を有する重合体に対して、重量比で0.01～0.1の範囲で有機溶媒相に添加するのが好ましい。0.01未満の場合は、長期での粘度の上昇, ノズルの目詰まり, 吐出安定性不良等が起こるため好ましくない。また、0.1を超すと、耐擦性の低下, 粒子径の増大等が起こるため好ましくない。

架橋反応に用いる触媒は、反応を引き起こすか、あるいは促進する効果のある化合物であれば良い。前記重合体の架橋反応性基が不飽和炭化水素基であって、架橋剤にビニル基, アリル基, アクリロイル基, メタクリロイル基, プロペニル基, ビニリデン基, ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いる場合には、t-ブチルパーオキシベンゾエート, ジ-t-ブチルパーオキシド, クメンパーキドロキシド, アセチルパーオキシド, ベンゾイルパーオキシド, ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル, アゾビス-2,4-ジメチルバレオニトリル, アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物等の油溶性のラジカル重合開始剤と、過硫酸カリウム, 過硫酸アシモニウム, 過硫酸ナトリウム, 2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)の水溶性のラ

ジカル重合開始剤の何れも使用することができる。なお、触媒の添加量は、適宜決定される。

有機溶媒相に用いる有機溶媒は、特に限定されるものでなく、少なくとも前記の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体を溶解するものであればよい。有機溶媒の留去の容易さを考慮すると、低沸点の有機溶剤が好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル等のエステル系有機溶剤；エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤；ベンゼン等の芳香族炭化水素系有機溶剤などが挙げられる。

架橋反応性基と親水性基とを有する重合体は、色材に対して重量比で 0.3～1.5 の範囲で適宜決定されるが、着色剤の平均粒子径が 400 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下で、製造後の水相中の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体に由来する水溶性物質が 1000 ppm 以下となるように調整し決定するのが好ましい。

有機溶媒中に、色材と、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体と、架橋剤とを少なくとも含有する混合液は、(a)ビーズミル、ロールミル、サンドミル等の種々の分散機を用いて、色材を前記“架橋反応性基と親水性基とを有する重合体”を溶解した有機溶媒相中に分散し、さらに、架橋剤、場合によっては油溶性の触媒を溶解する方法、あるいは、(b)水に色材を分散化した状態のもの(例えば顔料のウェットケーキ)を、各種分散機で、“架橋反応性基と親水性基とを有する重合体”中にフラッシングして分散し、さらに、架橋剤と場合によっては油溶性の触媒を溶解ないしは分散する方法、などによって調製することができる。

顔料の分散性を上げる目的で、一般的に分散剤や界面活性剤が使用されるが、本発明においては、反応性界面活性剤が好ましく用いられる。なお、ここで言う反応性界面活性剤とは、後記する重合性界面活性剤と同様のものである。該反応性界面活性剤は、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体もしくは架橋剤と反

応するものが使用される。これによって、一般的に用いられる分散剤や界面活性剤を使用して製造した着色剤を用いたインク組成物で起こりやすい“普通紙上の滲みの発生等による印刷画像の低下や、プリンタヘッドのノズル周囲への濡れによる吐出不良”等が改善される。なお、得られる着色剤を微細化するには、転相乳化の際に超音波を照射しながら行うのが好ましい。

本発明の別の好ましい形態は、少なくとも重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物である。上記の架橋構造を有する重合体は、重合性基を有する分散剤と、架橋性モノマーと、これらのモノマーと共に重合し得るモノマーとを共重合して得られる重合体をも当然含むものである。

少なくとも重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤は、色材の微小かつ安定で完全な状態のカプセル化粒子を指す。

本発明の少なくとも重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤は、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において分散安定性に優れる。特に、アセチレンジリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル、トリエチレンジリコールモノブチルエーテル、プロピレンジリコールモノブチルエーテル、ジプロピレンジリコールモノブチルエーテルおよび／または1,2-アルキレンジリコールからなる群から選択される水溶性有機溶媒と水とからなる水性有機溶媒中において、良好な分散安定性を有する。その理由は明確ではないが、上記したようにカプセル化することによって、分散剤が色材粒子表面に単にファンデルワールス力によって吸着している場合に比べて、色材により強固に包含ポリマーが固着していること、および、その包含ポリマーが架橋構造を有することから、耐溶剤性が向上したためであると

考えられる。なお、上記の理論は、あくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理論のみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

本発明で用いられる重合性基を有する分散剤は、その分子構造中に、重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含むものであれば良く、高分子分散剤に重合性基を導入したもの、界面活性剤に重合性基を導入したものが挙げられる。

重合性基としては、ラジカル重合、重付加、重縮合等の重合反応を起こす官能基であれば良い。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニリデン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基が挙げられる。重付加反応性基としては、イソシアネート基またはイソチオシアネート基を挙げることができ、これらの基と反応するものとしては、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等を挙げができる。重縮合反応性基としては、縮合反応が可能な官能基であって、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基を挙げができる。

本発明の好ましい形態においては、重合性基は“ラジカル重合性基である不飽和炭化水素基”が好ましく、かかる不飽和炭化水素基は、ビニル基、アリル基、アクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択するのが好ましい。

また、本発明の好ましい形態においては、親水性基は、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、スルホン酸基、および、これらの塩、ならびに、第4級アンモニウム塩からなる群から選択するのが好ましい。

重合性基を導入した高分子分散剤は、以下の合成高分子に重合性基を導入したものが使用できる。合成高分子の具体例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルビロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系

樹脂；スチレンーアクリル酸共重合体，スチレンーメタクリル酸共重合体，スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体，スチレンー α -メテルスチレンーアクリル酸共重合体，スチレンー α -メチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体などのスチレンーアクリル樹脂；スチレンーマレイン酸共重合体，スチレンー無水マレイン酸共重合体，ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体，ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、および、酢酸ビニルーエチレン共重合体，酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体，酢酸ビニルーマレイン酸エステル共重合体，酢酸ビニルークロトン酸共重合体，酢酸ビニルーアクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に、疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および、疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

本発明において、好ましい形態としては、重合性基を有する分散剤として、重合性界面活性剤が使用される。

本発明で用いられる重合性界面活性剤は、その分子構造中に重合性基と、疎水性基と、親水性基とを少なくとも有するものである。

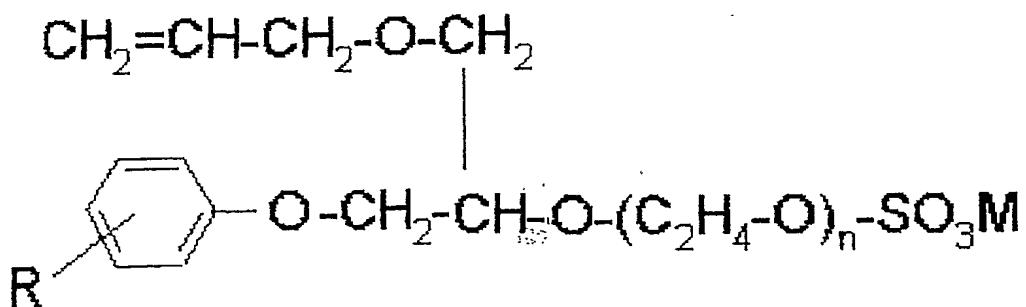
本発明で用いられる重合性界面活性剤は、親水性基がスルホン基，スルホン酸基，カルボキシル基，カルボニル基，ヒドロキシル基、および、これらの塩、ならびに、第4級アンモニウム塩からなる群から選択されるものであることが好ましく、また、重合性基が不飽和炭化水素基であって、さらに詳しくは、ビニル基，アリル基，アクリル基，アクリロイル基，メタクリロイル基，プロペニル基，ビニリデン基，ビニレン基からなる群から選択されるものであることが好ましい。かかる重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報，特公平1-24142号公報，特開昭62-104802号公報に記載されているような「アニオン性のアリル誘導体」、特開昭62-221431号公報に記載されているような「アニオン性のプロペニル誘導体」、特開昭62-34947号公報，特開昭55-11525号公報に記載されているような「アニオン性のアクリル酸誘導体」、特公昭46-34898

号公報、特開昭 51-30284 号公報に記載されているような「アニオン性のイタコン酸誘導体」、特公昭 51-4157 号公報、特開昭 51-30284 号公報に記載されているような「アニオン性のマレイン酸誘導体」、特開昭 62-104802 号公報に記載されているような「ノニオン性のアリル誘導体」、特開昭 62-100502 号公報に記載されているような「ノニオン性のプロペニル誘導体」、特開昭 56-28208 号公報に記載されているような「ノニオン性のアクリル酸誘導体」、特公昭 59-12681 号公報に記載されているような「ノニオン性のイタコン酸誘導体」、特開昭 59-74102 号公報に記載されているような「ノニオン性のマレイン酸誘導体」、特公平 4-65824 号公報に記載されているような「カチオン性のアリル誘導体」などが挙げられる。

重合性界面活性剤は、色材粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性(すなわち、粒子同士の凝集を防止することができる)に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

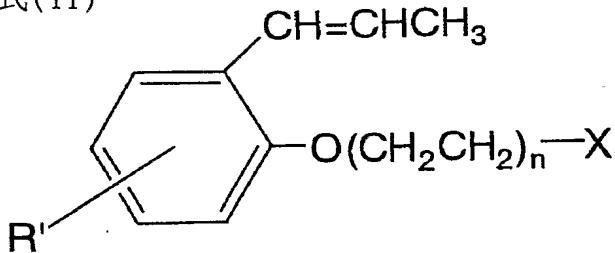
本発明において、重合性界面活性剤としては、下記の式(I)または式(II)で表される化合物が好ましい。なお、式(I)で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、特開平10-316909号公報に開示されているものである。

式(I)



[上記式(I)中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

式(II)

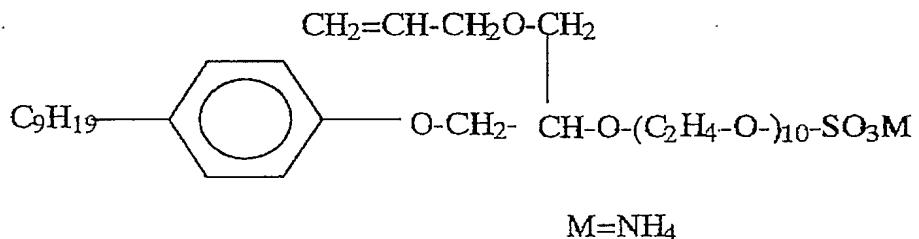


[上記式(II)中、R¹は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、Xは-SO₃NH₄または-Hを表し、nは2～20の数を表す。]
R¹は、C₉H₁₉-またはC₈H₁₇-であることが好ましい。

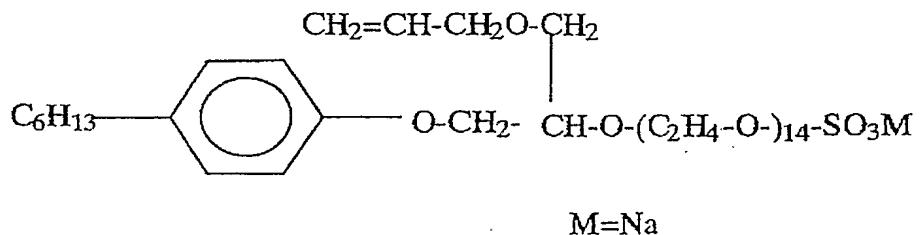
式(I)におけるRとnとの値を適宜調整することによって、色材表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式(I)で表される好ましい重合性界面活性剤は、具体的には、下記の式(III)～(VI)によって表される化合物が挙げられる。これらは単独又は二種以上の混合物として使用されてよい。

式(I)で示す重合性界面活性剤は、市販品を用いることもできる。例えば、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズの「SE-10N」は、RがC₉H₁₉で、nが10で、MがNH₄であって、下記の式(III)に該当する。「SE-20N」は、「SE-10N」のnが20のものである。

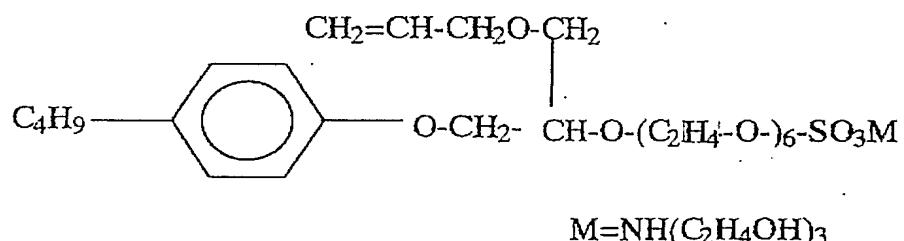
式(III)



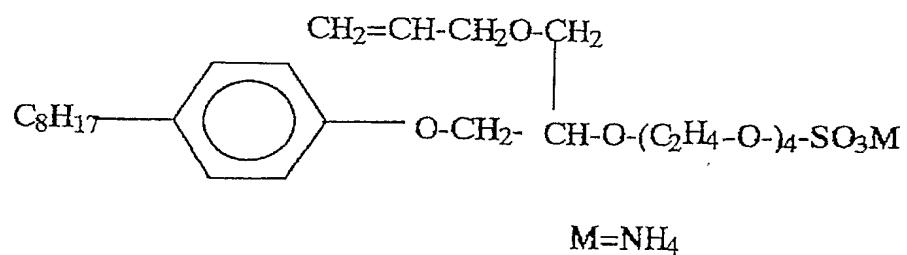
式(IV)



式(V)



式(VI)



本発明の好ましい態様においては、式(I)又は式(II)で表される重合性界面活性剤と、架橋性モノマーと、これらのモノマーと共に重合し得るモノマーの重合体とにより、色材を包含した微小かつ安定なカプセル化粒子が用いられる。

かかる色材の微小かつ安定なカプセル化粒子は、水性媒体において安定に分散する。式(I)又は式(II)で表される重合性界面活性剤は、色材粒子の表面への吸着性、ならびに、その後の重合条件下での分散安定性(すなわち、粒子同士の凝集

を防止することができる)に特に優れていることから、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

重合性界面活性剤は、上記の市販品以外にも使用することができる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ(アクアロン HS-05, HS-10, HS-20, HS-1025)、アクアロンRNシリーズ(RN-10, RN-20, RN-30, RN-50, RN-2025)、ニューフロンティアシリーズ(ニューフロンティアN-177E, S-510)、旭電化株式会社のアデカリアソープNEシリーズ(NE-10, NE-20, NE-30, NE-40, NE-50)などが挙げられる。

重合性界面活性剤の添加量は、色材に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10%以上の添加量とすることで、インク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150%以下の添加量とすることで、色材との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そして、カプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができます。

本発明において用いられる架橋性モノマーとしては、重合性界面活性剤と共に重合性の高いものであれば、どのようなものでも用いることができる。

本発明において用いられる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグ

リコールジアクリレート，プロビレングリコールジアクリレート，ポリプロピレングリコールジアクリレート，2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン，2,2-ビス〔4-(アクリロキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン，ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート，1,4-ブタンジオールジアクリレート，ジシクロペニタニルジアクリレート，ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート，ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート，ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート，ペンタエリスリトールトリアクリレート，テトラブロモピスフェノールAジアクリレート，トリグリセロールジアクリレート，トリメチロールプロパントリアクリレート，トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート，エチレングリコールジメタクリレート，ジエチレングリコールジメタクリレート，トリエチレングリコールジメタクリレート，テトラエチレングリコールジメタクリレート，ポリエチレングリコールジメタクリレート，プロビレングリコールジメタクリレート，ポリプロピレングリコールジメタクリレート，1,3-ブチレングリコールジメタクリレート，1,4-ブタンジオールジメタクリレート，1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート，ネオペンチルグリコールジメタクリレート，2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン，2,2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン，2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン，テトラブロモピスフェノールAジメタクリレート，ジシクロペニタニルジメタクリレート，ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート，グリセロールジメタクリレート，ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート，ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート，ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート，ペンタエリスリトールトリメタクリレート，ペンタエリスリトールテトラメタクリレート，トリグリセロールジメタクリレート，トリメチ

ロールプロパントリメタクリレート，トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート，アリルメタクリレート，ジビニルベンゼン，ジアリルフタレート，ジアリルテレフタレート，ジアリルイソフタレート，ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

前記架橋性モノマーの添加量は、包含ポリマーの構成比として 0.1~50 重量% の範囲が好ましく、より好ましくは 0.1~10 重量% の範囲である。0.1 重量% 未満の場合は、長期での粘度の上昇，ノズルの目詰まり，吐出安定性不良等が起こるなど好ましくない。また、50 重量% を超すと、目的の着色剤が得られにくいため好ましくない。

本発明において、重合性界面活性剤および架橋性モノマーと共に重合し得るモノマーとしては、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル重合性基である、ビニル基，アリル基，アクリル基、または、メタクリル基，ビニリデン基，ビニレン基等の不飽和炭化水素基を分子中に 1 個以上含むモノマーを挙げることができる。

ラジカル重合性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン，ジメチルスチレン，クロルスチレン，ジクロルスチレン，プロムスチレン，P-クロルメチルスチレン，ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸，アクリル酸メチル，アクリル酸エチル，アクリル酸n-ブチル，ブトキシエチルアクリレート，アクリル酸ベンジル，アクリル酸フェニル，フェノキシエチルアクリレート，アクリル酸シクロヘキシル，ジシクロペニタニルアクリレート，ジシクロベンチニルアクリレート，ジシクロベンチニルオキシエチルアクリレート，アクリル酸テトラヒドロフルフリル，イソボルニルアクリレート，2-ヒドロキシエチルアクリレート，2-ヒドロキシプロピルアクリレート，2-アクリロイルオキシエチルコハク酸，2-アクリロイルオキシエチルフタル酸，カプロラクトンアクリレート，グリシジルアクリレート等の单官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸，メタクリル酸メチル，メタクリル酸エチル，メタクリル酸n-ブチル，2

—エチルヘキシルメタクリレート，ブトキシメチルメタクリレート，メタクリル酸ベンジル，メタクリル酸フェニル，フェノキシエチルメタクリレート，メタクリル酸シクロヘキシル，ジシクロペニタニルメタクリレート，ジシクロペニルメタクリレート，ジシクロペニルオキシエチルメタクリレート，メタクリル酸テトラヒドロフルフリル，イリボルニルメタクリレート，2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート，2-ヒドロキシブチルメタクリレート，グリセロールメタクリレート，2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸，2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸，カブロラクトンメタクリレート，グリシジルメタクリレート等の单官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン，アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート，1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン，アリルフェノキシアセテート，アリルフェニルアセテート，アリルシクロヘキサン，多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸，マレイン酸，イタコン酸およびそれらのエステル類；アクリロニトリル，メタクリロニトリル，無水マレイン酸，N-置換マレイミド，環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

また、クリレート，トリグリセロールジアクリレート，トリメチロールプロパントリアクリレート，トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート，エチレングリコールジメタクリレート，ジエチレングリコールジメタクリレート，トリエチレングリコールジメタクリレート，テトラエチレングリコールジメタクリレート，ポリエチレングリコールジメタクリレート，プロピレングリコールジメタクリレート，ポリプロピレングリコールジメタクリレート，1,3-ブチレングリコールジメタクリレート，1,4-ブタンジオールジメタクリレート，1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート，ネオペンチルグリコールジメタクリレート，2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン，2,2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン，2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル]プロパン，テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート，ジシクロペニタニルジメタクリレート，

ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート, グリセロールジメタクリレート, ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート, ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート, ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート, ペンタエリスリトールトリメタクリレート, ペンタエリスリトールテトラメタクリレート, トリグリセロールジメタクリレート, トリメチロールプロパントリメタクリレート, トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート, アリルメタクリレート, ジビニルベンゼン, ジアリルフタレート, ジアリルテレフタレート, ジアリルイソフタレート, ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

式(I)で表される重合性界面活性剤は、電子供与性の高いモノマーであることから、用いるモノマーとしては、電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル, フマロニトリル, フマール酸ジブチルエステルのようなフマール酸ジエステル; マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル; N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類、ならびに、シアノ化ビニリデンなどが挙げられる。これらは、単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

モノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲である。2モル比以上の添加量とすることで、形成されるカブセル色材粒子は、水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは重合性界面活性剤吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができる。インク組成物の分散安定性を高めることができる。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム, 過硫酸ナトリウム, 過硫酸アシモニウム, 2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、または、4,4-アゾ

ビス(4-シアノ吉草酸)などの水溶性の重合開始剤が用いられる。

以上、本発明で使用するポリマー(重合体)として、“架橋構造を有するポリマー(重合体)”を中心にして、その好ましい実施の形態を説明したが、本発明は、これにのみ限定されるものではなく、以下に詳記する“架橋構造を有しないポリマー(重合体)”も用いることができる。

すなわち、本発明において、顔料および／または染料を包含するポリマー(重合体)としては、後に詳述する重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体を挙げることができる。

上記した重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で、顔料および／または染料を包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、共重合性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより好適に得られる。

インクジェット記録用インクとしては、粒径が比較的そろっていた方が目詰まりや吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤は、乳化重合法によって製造されることが好ましい。

顔料を用いる場合、その顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤で該顔料を分散させた後、その分散剤と共重合可能なモノマー(共重合性モノマー)と重合開始剤とを用いて、水中で乳化重合を行うことによって、得るのが好ましい。また、染料をポリマーで包含した着色剤は、油溶性染料、分散染料、建染染料、反応染料等の水に不溶もしくは難溶の染料をモノマーに直接溶解し、乳化重合で得る方法が好ましい。乳化重合は、通常の方法を用いることができ、重合は、乳化剤の存在下で水溶性の重合開始剤の熱分解で発生するフリーラジカルで進められる。

前記共重合性モノマーは、構造中に不飽和基を有する化合物であることが好ましく、不飽和基は、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、

プロペニル基，アクリルアミド基，ビニールアミド基，ビニリデン基，ビニル基からなる群から選ばれたものであることが特に好ましい。より具体的には、共重合性モノマーとしては、重合性基を有する分散剤と共に重合性の高いものであれば何れのものも用いることができ、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。

ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル重合性基である、ビニル基，アリル基，アクリロイル基またはメタクリロイル基，プロペニル基，アクリルアミド基，ビニルアミド基，ビニリデン基，ビニレン基等の不飽和炭化水素基を分子中に1個以上含むモノマーを挙げることができる。

ラジカル重合性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン，ジメチルスチレン，クロルスチレン，ジクロルスチレン，プロムスチレン，P-クロルメチルスチレン，ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸，アクリル酸メチル，アクリル酸エチル，アクリル酸n-ブチル，ブトキシエチルアクリレート，アクリル酸ベンジル，アクリル酸フェニル，フェノキシエチルアクリレート，アクリル酸シクロヘキシル，ジシクロペントニルアクリレート，ジシクロベンテニルアクリレート，ジシクロベンテニルオキシエチルアクリレート，アクリル酸テトラヒドロフルフリル，イソボルニルアクリレート，2-ヒドロキシエチルアクリレート，2-ヒドロキシプロピルアクリレート，2-アクリロイルオキシエチルコハク酸，2-アクリロイルオキシエチルフタル酸，カプロラクトンアクリレート，グリシジルアクリレート等の单官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸，メタクリル酸メチル，メタクリル酸エチル，メタクリル酸n-ブチル，2-エチルヘキシルメタクリレート，ブトキシメチルメタクリレート，メタクリル酸ベンジル，メタクリル酸フェニル，フェノキシエチルメタクリレート，メタクリル酸シクロヘキシル，ジシクロペントニルメタクリレート，ジシクロベンテニルメタクリレート，ジシクロベンテニルオキシエチルメタクリレート，メタクリル酸テトラヒドロフルフリル，イソボルニルメタクリレート，2-ヒドロキシエチルメタクリレート，2-ヒドロキシプロピルメタクリレート，2-ヒドロキシブチ

ルメタクリレート，グリセロールメタクリレート，2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸，2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸，カプロラクトンメタクリレート，グリシジルメタクリレート等の单官能メタクリル酸エステル類；アクリル酸アミノエチル，アクリル酸アミノプロピル，アクリル酸メチルアミノエチル，アクリル酸メチルアミノプロピル，アクリル酸エチルアミノエチル，アクリル酸エチルアミノプロピル，アクリル酸アミノエチルアミド，アクリル酸アミノプロピルアミド，アクリル酸メチルアミノエチルアミド，アクリル酸エチルアミノエチルアミド，アクリル酸エチルアミノプロピル，メタクリル酸アミド，メタクリル酸アミノエチル，メタクリル酸アミノプロピル，メタクリル酸メチルアミノエチル，メタクリル酸メチルアミノプロピル，メタクリル酸エチルアミノエチル，メタクリル酸エチルアミノプロピル，メタクリル酸アミノエチルアミド，メタクリル酸アミノプロピルアミド，メタクリル酸メチルアミノエチルアミド，メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド，メタクリル酸エチルアミノエチルアミド，メタクリル酸エチルアミノプロピル，アクリル酸ヒドロキシメチル，メタクリル酸ヒドロキシメチル，N-メチロールアクリルアミド，アリルアルコール，アリルベンゼン，アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート，1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン，アリルフェノキシアセテート，アリルフェニルアセテート，アリルシクロヘキサン，多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸，マレイン酸，イタコン酸およびそれらのエステル類；アクリロニトリル，メタクリロニトリル，無水マレイン酸，N-置換マレイミド，環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

特に、共重合性モノマーとしては、親水性基(カルボキシル基，スルホン酸基，水酸基，アミド基，ホスホン基)を有するモノマーが好ましく用いられる。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸，メタクリル酸，クロトン酸，エタアクリル酸，プロピルアクリル酸，イソプロピルアクリル酸，2-アクリロイルオキシエチルコハク酸，2-アクリロイルオキシエチルフタ

ル酸，2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸，2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸，イタコン酸，フマール酸，マレイン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、4-スチレンスルホン酸及びその塩，ビニルスルホン酸及びその塩，スルホエチルアクリレート及びその塩，スルホエチルメタクリレート及びその塩，スルホアルキルアクリレート及びその塩，スルホアルキルメタクリレート及びその塩，スルホプロピルアクリレート及びその塩，スルホプロピルメタクリレート及びその塩，スルホアリールアクリレート及びその塩，スルホアリールメタクリレート及びその塩，ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩，2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。

水酸基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート，2-ヒドロキシエチルメタクリレート，2-ヒドロキシプロピルアクリレート，2-ヒドロキシプロピルメタクリレート，2-ヒドロキシブチルアクリレート，2-ヒドロキシブチルメタクリレート，ポリエチレングリコール 400 アクリレート，ポリエチレングリコール 400 メタクリレート，N-ヒドロキシエチルアクリレート，N-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド，メタクリルアミド，アクリル酸アミノプロピルアミド，メタクリル酸アミノプロピルアミド，アクリル酸アミノエチルアミド，メタクリル酸アミノエチルアミド，ビニルピロリドン等が挙げられる。ホスホン基を有するモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

重合性基を有する分散剤として好ましい式(I)で表される重合性界面活性剤(前記参照)は、電子供与性の高いモノマーであることから、用いる共重合性モノマーとしては、電子受容性の高いモノマーが好ましい。

電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル，フマロニトリル，フマール酸ジブチルエステルのようなフマール酸ジエステル類；マレイン

酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル類；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；ならびにシアン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

共重合性モノマーの添加量は、重合性基を有する分散剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることで、形成されるカプセル顔料粒子は、水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは、重合性基を有する分散剤の吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インクの分散安定性を高めることができると作用効果が生じる。

重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体を得るための重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、または、4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などが好適に挙げられる。

また、乳化重合では、連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、*n*-ドデシルメルカプタンの他に*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいは、ジベンテン、インデン、1,4-シクロヘキサンジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。

顔料および／または染料の水への分散方法は、超音波分散、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる方法などの分散方法を用いることができる。

特に、顔料を用いる場合においては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル等の分散機を使用することは、着色剤の微粒子化が可能なことから好ましい。

[ポリマー(重合体)で包含した着色剤の調製例]

本発明の重合性界面活性剤と、架橋性モノマーと、これらのモノマーと共に重合し得るモノマーから構成される架橋構造を有する重合体で顔料を包含した着色剤の製造は、下記のようにして製造することができる。

顔料に重合性界面活性剤を固定化すること、即ち顔料のカプセル化は、顔料および重合性界面活性剤を“水性有機溶媒または水”に加えて、超音波、ボールミルあるいはサンドグラインダー等により湿式粉碎した後、必要に応じて粉碎処理を続けながら、架橋性モノマーとその他の共重合性モノマー及び/又は重合開始剤を加えて、40～100°Cで10～60時間重合反応させることにより行う。

これによって、架橋構造を有する重合体で顔料を包含したカプセル化顔料粒子を得ることができる。重合開始剤の添加量は、モノマーに対して0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。好ましい製造手段としては、特開平10-316909号公報に記載されている製造法に準じて製造することができる。

顔料に重合性基を有する高分子分散剤を固定化すること、即ち顔料のカプセル化の製造法も、上記の製法に準じて行うことができる。

本発明の着色剤の添加量は、前記したとおり、0.5～30重量%が好ましく、より好ましくは1.0～12重量%である。0.5重量%未満の添加量では、印字濃度が確保でき難くなり、一方、30重量%を超える添加量では、インクの粘度増加や吐出安定性が悪くなる傾向にあるので適当でない。なお、着色剤の粒子径は、400nm以下が好ましく、より好ましくは200nm以下である。

[インクジェット記録用インクセットのインク]

前記インクジェット記録用インクセットのインクは、表面張力を40mN/m以下にする物質およびグリセリンを更に含んでなり、前記表面張力を40mN/m以下にする物質が、少なくともアセチレンジリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および/または

1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなるインクジェット記録用インクセットである。

架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類（ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等）及び／又は1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択される1種以上の化合物と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物は、分散安定性、吐出安定性に優れ、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。

アセチレンアルコール系界面活性剤を使用する際には、溶解助剤を併用することもできる。溶解助剤としては、好ましくは、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドンを挙げることができる。

更に、普通紙、再生紙、コート紙、光沢紙等の記録媒体で、印字後の乾燥性がよく、滲みのない、高い印刷濃度を有する、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。また、専用紙での定着性、色や濃度による光沢感の相違に関しても、かなり改良されるものである。

一般に、顔料を分散する場合には、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は、色材に吸着しているのみであることから、通常は何らかの環境要因によって分散剤が色材表面から脱離しやすい傾向にある。

これに対して、本発明においては、前記したように、架橋構造を有する重合体（ポリマー）で色材を包含することで、色材を取り巻いているポリマーがより強固に色材に固着するために、色材から脱離しにくくなっているものと考えられる。

上記点について、さらに詳細に説明すると、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を使用し、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類（ジエチ

ングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等)、1, 2-アルキレングリコール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通って吐出される際に掛かる強い剪断力によって、分散剤が顔料表面から容易に脱離して分散性の劣化をもたらし、吐出が不安定となる傾向がある。

これに対して、本発明による着色剤を用いたインクは、この現象が全く認められず、安定に吐出される。また、架橋構造を有する重合体(ポリマー)で色材を包含することで、色材を取り巻いているポリマーがより強固に色材に固着して色材から脱離しにくくなっていることと、重合体が架橋構造を有することから、良好な耐溶剤性が得られるので、上記の浸透剤による色材からの脱離の促進やポリマーの膨潤等が起こりにくい。そのために、長期にわたっての分散安定性に優れる作用効果が生じる。

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインクでは、一般に、分散した当初から顔料表面に吸着されずに液中に溶解している分散剤や、その後顔料から脱離した分散剤によって、インクの粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量が制限されることが多い。そのため、特に、普通紙や再生紙においては、十分な印刷濃度を得ることができずに良好な発色が得られないことが多い。

これに対して、本発明による着色剤においては、前記したように、架橋構造を有する重合体(ポリマー)で色材を包含することで、色材を取り巻いているポリマーがより強固に色材に固着するために、色材から脱離しにくく、したがって、インクの粘度増加がないため、インクの低粘度化が容易であることから、着色剤をより多く含有することができるとの利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。また、顔料を取り巻くポリマーがより強固に色材に固着しているため、専用紙での定着も非常に良好で、色材に起因する光沢感の相違に関しても、不均一な感じが無くなり、良好な印象を与えることができる。

なお、上記の理由は、あくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理由のみによって、本発明の範囲が限定されるものではない。

前述の 1, 2-アルキレングリコールが 1, 2-ペンタンジオール(1,2-PD)および／または 1, 2-ヘキサンジオール(1,2-HD)であり、前述のアセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が 0.5 % 以上のときは、前述の 1, 2-アルキレングリコールとの比が 1 : 0 ~ 1 : 1.0 であることを特徴とする。

1, 2-アルキレングリコールとしてそのまま用いて効果が高いのは、1, 2-ペンタンジオールおよび／または 1, 2-ヘキサンジオールである。1, 2-ペンタンジオールは 3 ~ 15 % が好ましい。3 % 未満のものは、浸透性の向上の効果が低く、炭素数が 15 を超えると水溶性が低いので、本発明のような水溶性インクには使用しづらい。1, 2-ヘキサンジオールは、0.5 ~ 10 % が好ましい。0.5 % 未満のものは、浸透性の向上の効果が低く、炭素数が 10 を超えると水溶性が低いので、本発明のような水溶性インクには使用しづらい。

また、インクジェット記録用インクにアセチレングリコール系界面活性剤を 0 ~ 5 重量 % 含むことを特徴とする。

アセチレングリコール系界面活性剤を添加することで、印字品質をさらに向上させることができる。その添加量は 0 ~ 5 重量 % であるが、5 重量 % を超えると、添加してもそれ以上印字品質が向上せず、逆に粘度増加などの弊害ができる。より好ましい添加量は 0.1 ~ 2 重量 % である。アセチレングリコール系の界面活性剤の例としては、エアープロダクツ社(米国)のサーフィノールシリーズを挙げることができる。

さらに、インクジェット記録用インクにジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを 0 ~ 20 重量 % 含むことを特徴とする。

印字品質の向上の観点から、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル

を添加することが好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルは、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと、印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量では、それらの効果が頭打ちになるので、インクジェット用としては使用し難くなる。

本発明におけるインクジェット記録用インクは、その放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出達成等の目的で、保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、金属塩トラップ剤、など種々の添加剤を添加する場合があり、これらの添加も本発明に包含されるものである。以下に、それらを例示する。

インクのノズル前面で乾燥を抑えるために、水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1,3-二プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどを挙げることができる。

また、本発明においては、ノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するため、多くの種類の糖類を用いることもできる。

使用可能な糖類としては、单糖類および多糖類であり、具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどの他に、アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そして、その添加量は、0.05%以上で30%以下が好ましい。0.05%未満では、インクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、

30%を超えると、インクの粘度が上昇して、適切な印字ができなくなる。

一般的な糖類である单糖類および多糖類のグルコース，マンノース，フルクトース，リボース，キシロース，アラビノース，ラクトース，ガラクトース，アルドン酸，グルシトース，マルトース，セロビオース，スクロース，トレハロース，マルトトリオース等のより好ましい添加量は、3～20%である。アルギン酸およびその塩，シクロデキストリン類，セルロース類は、インクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

その他、水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体(例えば紙)に対する浸透性を向上させ、あるいは、ノズルの目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、エタノール，メタノール，ブタノール，プロパノール，イソプロパノール等の炭素数1から4のアルキルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル，エチレングリコールモノエチルエーテル，エチレングリコールモノブチルエーテル，エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート，ジエチレングリコールモノメチルエーテル，ジエチレングリコールモノエチルエーテル，ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル，エチレングリコールモノ-*is*o-プロピルエーテル，ジエチレングリコールモノ-*is*o-プロピルエーテル，エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル，ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル，エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル，ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル，1-メチル-1-メトキシブタノール，プロピレングリコールモノメチルエーテル，プロピレングリコールモノエチルエーテル，プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル，プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル，プロピレングリコールモノ-*is*o-ブチルエーテル，ジプロピレングリコールモノエチルエーテル，ジプロピレングリコールモノメチルエーテル，ジプロピレングリコールモノエチルエーテル，ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル，ジプロピレン

グリコールモノ-*i*so-プロピルエーテル，プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル，ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等のグリコールエーテル類；ホルムアミド，アセトアミド，ジメチルスルホキシド，ソルビット，ソルビタン，アセチン，ジアセチン，トリアセチン，スルホラン等があり、これらを適宜選択して使用することができる。

また、本発明になるインクには、さらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤としては、本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも、浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤，非イオン界面活性剤等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン，2-アルキル-*N*-カルボキシメチル-*N*-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン，ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン，ポリオクチルポリアミノエチルグリシン，その他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル，ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル，ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル，ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル，ポリオキシエチレンオレイルエーテル，ポリオキシエチレンラウリルエーテル，ポリオキシエチレンアルキルエーテル，ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸，ポリオキシエチレンオレイン酸エステル，ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル，ソルビタンラウレート，ソルビタンモノステアレート，ソルビタンモノオレエート，ソルビタンセスキオレート，ポリオキシエチレンモノオレエート，ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；その他、フッ素アルキルエステル，パーフルオロアルキルカルボン酸塩等の含フッ素系界面活性剤などがある。

また、pH調整剤，溶解助剤、あるいは、酸化防止剤として、ジエタノールア

ミン，トリエタノールアミン，プロパノールアミン，モルホリン等のアミン類、および、それらの変成物；水酸化カリウム，水酸化ナトリウム，水酸化リチウム等の無機塩類；水酸化アンモニウム，4級アンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウムなど)，炭酸カリウム，炭酸ナトリウム，炭酸リチウム等の炭酸塩類；その他磷酸塩など、あるいは、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン，N-メチル-2-ピロリドン，尿素，チオ尿素，テトラメチル尿素等の尿素類；アロハネート，メチルアロハネート等のアロハネート類；ビウレット，ジメチルビウレット，テトラメチルビウレット等のビウレット類など；L-アスコルビン酸およびその塩などがある。

また、市販の酸化防止剤，紫外線吸収剤なども用いることができる。その例としては、チバガイギーの Tinuvin328, 900, 1130, 384, 292, 123, 144, 622, 770；Irgacor252, 153；Irganox1010, 1076, 1035；MD1024など、あるいは、ランタニドの酸化物などがある。

さらに、粘度調整剤としては、ロジン類，アルギン酸類，ポリビニルアルコール，ヒドロキシプロピルセルロース，カルボキシメチルセルロース，ヒドロキシエチルセルロース，メチルセルロース，ポリアクリル酸塩，ポリビニルピロリドン，アラビアゴムスターチなどがある。

＜実施例＞

本発明の実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例の内容に限定されるものではない。

〔架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤の製造例〕

＜製造例 1＞

(1-1) 架橋反応性基と親水性基を有する重合体の合成

ベンジルメタクリレート 8.4 重量部、n-ブチルアクリレート 8.5 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.5 重量部、メタクリル酸 2.5 重量部、グリシジルメタクリレート 1.3 重量部および t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘ

キサノエート 20.0 重量部から成る混合液を調製した。次に、メチルエチルケトン 300 重量部を反応容器に仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75°C まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後に、更に同温度で 20 時間反応させた後、メチルエチルケトンを留去して重合体を得た。

この重合体は、GPC の結果、重量平均分子量が約 13000 であった。

(1-2) 着色剤 1-A : 架橋構造を有する重合体でカーボンブラックを包含した着色剤の製造

前記(1-1)で得られた重合体 6 重量部にトルエン 50 重量部を加えて溶解させ、カーボンブラック(ラーベン C : コロンビアンカーボン株式会社製) 20 重量部を加えて、ビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン 0.3 重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相にイオン交換水 60 重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下 60°C でトルエンを完全に除去した後に、80°C で 5 時間かけて架橋反応を行う。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラック D. H. S. DPA (MOONTECH 製) で粒子径を測定したところ、平均粒子径は 180 nm であった。なお、固形分濃度は 30.5 % であった。

(1-3) 着色剤 1-B : 架橋構造を有する重合体でイエロー顔料を包含した着色剤の製造

前記(1-1)で得られた重合体 30 重量部にトルエン 100 重量部を加えて溶解させ、C. I. ピグメントイエロー 180 (クラリアント株式会社製) 20 重量部を加えて、ビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン 1.5 重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相にイオ

ン交換水 100 重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下 60 °C でトルエンを完全に除去した後に 80 °C で 5 時間かけて架橋反応を行う。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。マイクロトラック D. H. S. DPA (MOONTEC H 製) で粒子径を測定したところ、平均粒子径は 180 nm であった。なお、固形分濃度は 34 % であった。

上記分散液の一部を遠心分離器で着色剤と液相を分離し、液相を GPC で分析した結果、重合体に由来する水溶性物質は 600 ppm であった。

(1-4) 着色剤 1-C : 架橋構造を有する重合体でマゼンタ顔料を包含した
着色剤の製造

前記(1-1)で得られた重合体 30 重量部にトルエン 100 重量部を加えて溶解させ、C. I. ピグメントレッド 122 (クラリアント株式会社製) 20 重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン 1.5 重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相にイオン交換水 100 重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下 60 °C でトルエンを完全に除去した後に 80 °C で 5 時間かけて架橋反応を行う。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。マイクロトラック D. H. S. DPA (MOONTEC H 製) で粒子径を測定したところ、平均粒子径は 150 nm であった。なお、固形分濃度は 34 % であった。

上記分散液の一部を遠心分離器で着色剤と液相を分離し、液相を GPC で分析した結果、重合体に由来する水溶性物質は 600 ppm であった。

(1-5) 着色剤 1-D : 架橋構造を有する重合体でシアン顔料を包含した着
色剤の製造

前記(1-1)で得られた重合体 6 重量部にトルエン 50 重量部を加えて溶解させ、

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 (クラリアント株式会社製) 20 重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン 0.3 重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相にイオン交換水 60 重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下 60 °C でトルエンを完全に除去した後に 80 °C で 5 時間かけて架橋反応を行う。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラック D. H. S. DPA (MOONTECH 製) で粒子径を測定したところ、平均粒子径は 180 nm であった。なお、固体分濃度は 30.5 % であった。

< 製造例 2 >

(2-1) 架橋反応性基と親水性基を有する重合体の合成

ベンジルメタクリレート 84 重量部、n-ブチルアクリレート 85 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 重量部、メタクリル酸 25 重量部、t-ヘキシリルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 20.0 重量部から成る混合液を調製した。次に、メチルエチルケトン 300 重量部を反応容器に仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75 °C まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に同温度で 20 時間反応させて、数平均分子量 13000 の重合体の溶液を得た。このポリマー溶液に 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工製カレンズ MOI) を 5 重量部とジブチルチラウレートを 0.1 重量部、さらにハイドロキノン 200 ppm を添加して、再度加温し 70 °C で 5 時間反応させ、不飽和炭化水素基を架橋反応性基として有する重合体の溶液を得た。

(2-2) 着色剤 2-A : 架橋構造を有する重合体でカーボンブラックを包含した着色剤の製造

前記(2-1)で得られた重合体30重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、カーボンブラック(ラーベンC:コロンビアンカーボン株式会社製)の20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を75°Cで10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60°Cでトルエンを完全に除去する。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラックD.H.S.DPA(MOONTECH製)で粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固体分濃度は30.5%であった。

(2-3) 着色剤2-B:架橋構造を有する重合体でイエロー顔料を包含した着色剤の製造

前記(2-1)で得られた重合体30重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、C.I.ピグメントイエロー150の20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を75°Cで10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60°Cでトルエンを完全に除去する。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラックD.H.S.DPA(MOONTECH製)で粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固体分濃度は30.5%であった。

(2-4) 着色剤 2-C : 架橋構造を有する重合体でマゼンタ顔料を包含した着色剤の製造

前記(2-1)で得られた重合体30重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、C.I. ピグメントレッド122の20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を75°Cで10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60°Cでトルエンを完全に除去する。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4 μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラックD.H.S.DPA(MOONTECH製)で粒子径を測定したところ、平均粒子径は180 nmであった。なお、固形分濃度は30.5%であった。

(2-5) 着色剤 2-D : 架橋構造を有する重合体でシアン顔料を包含した着色剤の製造

前記(2-1)で得られた重合体30重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、C.I. ピグメントブルー15:3の20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート30重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。次いで、攪拌ならびに超音波照射を行いながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を75°Cで10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60°Cでトルエンを完全に除去する。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4 μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。

マイクロトラックD.H.S.DPA(MOONTECH製)で粒子径を測定したところ、平均粒子径は160 nmであった。

<製造例 3 >

本発明の着色剤は、好ましい実施の形態として、顔料を重合性基を有する分散剤を用いて水性有機溶媒および／または水中で良く分散させた後、攪拌機、温度計、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器内で重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーと共に重合開始剤の存在下、所定の反応温度で所定の反応時間重合反応を行うことによって得られる。

本製造例 3 では、以下の製造法で“架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を得た。

(3-1) 着色剤 3-A : 架橋構造を有する重合体でカーボンブラックを包含した着色剤の製造

本着色剤 3-A は、特開平 10-316909 号公報に記載された実施例 1 に準じた方法により調製した。すなわち、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック(ラーベン C : コロンビアンカーボン株式会社製)50 重量部と式(I)で表される重合性界面活性剤 S E - 1 0 N (旭電化製)30 重量部とを水 800 重量部中に加えて超音波を 4 時間照射して分散を行った。次いで、アクリロニトリル 16 重量部とジビニルベンゼン 2.4 重量部と過硫酸カリウム 0.5 重量部とを更に添加して 60 °C で 48 時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤を分散液の形態で得た。

(3-2) 着色剤 3-B : 架橋構造を有する重合体でイエロー顔料を包含した着色剤の製造

前記(3-1)の製造で用いた式(I)で表される重合性界面活性剤アデカリアソープ S E - 1 0 N (旭電化製)のかわりに、式(II)で表される重合性界面活性剤アクリロン H S - 1 0 を用い、着色剤として C. I. ピグメントイエロー 1 2 8 を用いる他は、同様な方法で目的の着色剤を分散液の形態で得た。

(3-3) 着色剤 3-C : 架橋構造を有する重合体でマゼンタ顔料を包含した着色剤の製造

前記(3-1)の製造において、着色剤がC. I. ピグメントレッド122である他は、同様な方法で目的の着色剤を分散液の形態で得た。

(3-4) 着色剤 3-D : 架橋構造を有する重合体でシアン顔料を包含した着色剤の製造

前記(3-1)の製造において、着色剤がC. I. ピグメントブルー15:3である他は、同様な方法で目的の着色剤を分散液の形態で得た。

(3-5) 着色剤 3-E : 架橋構造を有する重合体でオレンジ顔料を包含した着色剤の製造

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントオレンジ36を50重量部と式(I)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水800重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次いで、アクリロニトリル16重量部とジアリルイソフタレート5重量部と過硫酸カリウム0.5重量部とを更に添加して60°Cで48時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤を分散液の形態で得た。

(3-6) 着色剤 3-F : 架橋構造を有する重合体でグリーン顔料を包含した着色剤の製造

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントグリーン36を50重量部と式(I)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水800重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次いで、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸16重量部とアクリロニトリル3重量部とジビニルベンゼン5

重量部と過硫酸カリウム 0.5 重量部とを更に添加して 60 °C で 48 時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤を分散液の形態で得た。

〔重合性基を有する分散剤とモノマー(共重合性モノマー)との重合体(共重合体)で色材を包含した着色剤の製造例〕

＜製造例 4＞

本製造例 4 では、架橋構造を有しない重合体〔重合性基を有する分散剤とモノマー(共重合性モノマー)との重合体(共重合体)〕で顔料を包含した着色剤の製造例である。

すなわち、本着色剤は、顔料を、重合性基を有する分散剤を用いて水性有機溶媒および／または水中で良く分散させた後、攪拌機、温度計、温度調整器、還流冷却器、滴下装置などを備えた反応容器内で、重合性基を有する分散剤単独或いはその他の共重合性モノマーと共に、重合開始剤の存在下、所定の反応温度で、所定の反応時間重合反応を行うことによって得た。

着色剤の平均粒子径は、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 により測定した。また、着色剤のポリマーのガラス転移温度は、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計：DSC)で測定し、前述した方法により求めた。

(4-1) 着色剤 4-A：ブラック着色剤の製造

本着色剤 4-A は、特開平 10-316909 号公報に記載された実施例 1 と同様の方法で製造した。すなわち、カーボンブラック(ラーベン C：コロンビアンカーボン株式会社製) 100 重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤アデカリアソブ S E-10N(旭電化製) 60 重量部とを水 250 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約 2 時間分散処理を行った。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散し、該分散液を、超音波発生器、攪拌機、

温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。次いで、予め、アクリロニトリル30重量部、スチレン9重量部、n-ブチルアクリレート51重量部、メタクリル酸10重量部と、上記重合性界面活性剤10重量部と過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合した乳化物を調製し、これを、滴下漏斗を用いて、上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に、60°Cで48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで中和してpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターでろ過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤4-Aの分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラ方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150(Leeds & Northrup Microtrac UPA 150)で、平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は105nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計：DSC)DSC200で着色剤4-Aのガラス転移温度を測定したところ、着色剤のガラス転移温度は10°Cであった。

(4-2) 着色剤4-B：イエロー着色剤の製造

カーボンブラック顔料をC.I.ピグメントイエロー180(ジケトピロロピロール：クラリアント製)に代えた以外は、前記着色剤4-Aと同様の手法により目的の着色剤4-Bの分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラ方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は80nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計：DSC)DSC200で着色剤4-Bのガラス転移温度を測定したところ、着色剤のガラス転移温度は10°Cであった。

(4-3) 着色剤4-C：マゼンタ着色剤の製造

カーボンブラック顔料をC.I.ピグメントレッド122(ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製)に代えた以外は、前記着色剤4-Aと同様の手法により目的の着色剤4-Cの分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラ方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は90nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計：DSC)DSC200で着色剤4-Cのガラス転移温度を測定したところ、着色剤のガラス転移温度は10°Cであった。

(4-4) 着色剤4-D：シアン着色剤の製造

カーボンブラック顔料をC.I.ピグメントブルー15:3(銅フタロシアニン顔料：クラリアント製)に代えた以外は、前記着色剤4-Aと同様の手法により目的の着色剤4-Dの分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラ方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は85nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計：DSC)DSC200で着色剤4-Dのガラス転移温度を測定したところ、着色剤のガラス転移温度は10°Cであった。

〔本発明の実施例1～3に係るインク、比較例1に係るインクの調製〕

下記表1～表3に示す組成を有するインクは、次の操作によって調製した。

予め、前記で得た着色剤を除いた水性媒体を調製し、これを、攪拌状態で、前記で得た着色剤の分散液に徐々に滴下し、充分に攪拌した。これを5μmのメンブランフィルターで濾過してインクを得た。

下記表1～表3において、オルフィンE1010(日信化学工業製)は、アセチレンクリコール系界面活性剤である。また、表中、Bk：ブラック、Y：イエロー、M：マゼンタ、C：シアン、Or：オレンジ、Gr：グリーンを表す。

[表 1]

	実施例1				実施例2			
	Bk	Y	M	C	Bk	Y	M	C
着色剤 1-A	5.0							
着色剤 1-B		5.0						
着色剤 1-C			5.0					
着色剤 1-D				5.0				
着色剤 2-A					5.0			
着色剤 2-B						5.0		
着色剤 2-C							5.0	
着色剤 2-D								5.0
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0				
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0				
トリエチレングリコールモノブチルエーテル					5.0	5.0	5.0	5.0
プロピレングリコールモノブチルエーテル								
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル					2.0	2.0	2.0	2.0
1, 2-ベンタンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0				
1, 2-ヘキサンジオール					5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1				
イオン交換水	残量							

[表 2]

	実施例3					
	Bk	Y	M	C	Or	Gr
着色剤 3-A	8.0					
着色剤 3-B		8.0				
着色剤 3-C			8.0			
着色剤 3-D				8.0		
着色剤 3-E					8.0	
着色剤 3-F						8.0
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
プロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル						
1, 2-ベンタンジオール						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

[表3]

	比較例1					
	Bk	Y	M	C	Or	Gr
Bk分散液(カーボンブラック)	4.0					
Y分散液(C. I. ピグメントイエロー-151)		4.0				
M分散液(C. I. ピグメントレッド160)			4.0			
C分散液(C. I. ピグメントブルー-60)				4.0		
Or分散液(C. I. ピグメントオレンジ20)					4.0	
Gr分散液(C. I. ピグメントグリーン8)						4.0
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
プロピレングリコールモノブチルエーテル						
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
1, 2-ペンタンジオール						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

*

〔実施例1～3のインクセット、比較例1のインクセット〕

本発明の実施例1～3のインクセットおよび比較例1のインクセットは、前記表1～3に示す“Bk, Y, M, C”または“Bk, Y, M, C, Or, Gr”的組み合わせからなる。

なお、表3中の比較例1における「Bk分散液」は、C. I. ピグメントブラック7であるカーボンブラック(ラーベンC:コロンビアンカーボン株式会社製)4.0重量%と一般的なアクリル系分散剤3重量%と水20重量%とを、サンドミル(安川製作所製)中で分散させて作製した。その他の色に関しても同様にして「Y分散液」、「M分散液」、「C分散液」、「Or分散液」、「Gr分散液」を作製した。用いた着色剤を以下に示す。

Y : C. I. ピグメントイエロー-151

M : C. I. ピグメントレッド160

C : C. I. ピグメントブルー-60

Or : C. I. ピグメントオレンジ 20

Gr : C. I. ピグメントグリーン 8

〔インクの評価〕

〈評価 1 : 吐出安定性〉

各インクについて、上記のインクジェットプリンタ MJ-930C を用いて Xerox P 紙に連続で英数文字の印刷を行い、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

「評価基準」

- ・ 1000 枚印字後もドット抜けやインク着弾位置ずれ等がない : A
- ・ 100 枚印字後にドット抜けやインク着弾位置ずれ等がない : B
- ・ 100 枚印字までにドット抜けやインク着弾位置ずれ等の発生が見られる : C

結果を表 4 に示す。

〈評価 2 : 分散安定性〉

各インクを、60°C で 1 週間保存して、初期および 1 週間後の粘度を測定し、初期粘度に対する 1 週間後の粘度の比を求めた。粘度比が 1 であれば安定であると見なした。結果を表 4 に示す。

[表 4]

	Bk		Y		M		C		Or		Gr	
	吐出 安定 性	分散 安定 性										
実施例 1	B	1.0	B	1.0	B	1.0	B	1.0	—	—	—	—
実施例 2	B	1.0	B	1.0	B	1.0	B	1.0	—	—	—	—
実施例 3	A	1.0										
比較例 1	C	1.8	C	3.1	C	2.0	C	1.3	C	1.5	C	1.3

<評価3：表面張力>

協和界面科学製の自動表面張力計 CBVP-Z 型でインクの表面張力を測定した。結果を表5に示す。

[表5]

[表5 各インクの表面張力 (単位 ; mN/m)]

	Bk	Y	M	C	Or	Gr
実施例1	31.3	30.5	32.7	31.0	—	—
実施例2	31.3	29.8	31.3	29.9	—	—
実施例3	29.5	29.4	32.2	31.4	28.6	28.8
比較例1	30.2	29.9	31.2	28.5	30.9	29.4

〔色評価試験〕

<評価4：赤色の発色性>

夫々のインクセットを用いて PM-770C を用いて 4 色及び 6 色のインクセットで赤色を印刷するために、評価用にドライバーを準備し印刷した。夫々のインクセットで得られた赤色の彩度を測定した。

評価の基準は以下のようにした。また、印刷は以下の評価紙で行った。評価の結果を表6に示す。

「評価基準」

- ・彩度が 80 以上 : A
- ・彩度が 70 以上 80 未満 : B
- ・彩度が 60 以上 70 未満 : C
- ・彩度が 60 未満 : D

「評価紙」

紙1 : Xerox 4024 紙 (Xerox社製)

紙2：上質普通紙（セイコーエプソン社製）

紙3：フォト・プリント紙2

紙4：スーパーファイン紙

＜評価5：緑色の発色性＞

夫々のインクセットを用い、PM-770Cを用いて4色及び6色のインクセットで緑色を印刷するために、評価用にドライバーを準備し印刷した。夫々のインクセットで得られた赤色の彩度を測定した。

評価の基準は以下のようにした。印刷は前記評価紙「紙1～紙4」で行った。評価の結果を表6に示す。

「評価基準」

- ・彩度が80以上 : A
- ・彩度が70以上80未満 : B
- ・彩度が60以上70未満 : C
- ・彩度が60未満 : D

＜評価6：オレンジ色の発色性＞

夫々のインクセットを用い、PM-770Cを用いて4色及び6色のインクセットでオレンジ色を印刷するために、評価用にドライバーを準備し印刷した。夫々のインクセットで得られた赤色の彩度を測定した。

評価の基準は以下のようにした。印刷は前記評価紙「紙1～紙4」で行った。評価の結果を表6に示す。

「評価基準」

- ・彩度が80以上 : A
- ・彩度が70以上80未満 : B
- ・彩度が60以上70未満 : C
- ・彩度が60未満 : D

[表 6]

評価紙	色 評 價											
	赤色の発色性				緑色の発色性				オレンジ色の発色性			
	紙 1	紙 2	紙 3	紙 4	紙 1	紙 2	紙 3	紙 4	紙 1	紙 2	紙 3	紙 4
実施例 1	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	A	B
実施例 2	B	B	A	A	B	B	A	B	B	B	A	B
実施例 3	B	B	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A
比較例 1	D	D	B	C	D	D	B	C	D	D	B	C

〔本発明の実施例 4～6 に係るインク、 比較例 2 に係るインクの調製〕

下記表 7～表 10 に示す組成を有するインクは、 前記実施例 1～3 に係るインクの調製と同様、 次の操作によって調製した。

予め、 前記で得た着色剤を除いた水性媒体を調製し、 これを、 攪拌状態で、 前記で得た着色剤の分散液に徐々に滴下し、 充分に攪拌した。これを 5 μm のメンブランフィルターで濾過してインクを得た。

下記表 7～表 10 において、 オルフィン E 1010 (日信化学工業製)は、 アセチレングリコール系界面活性剤である。また、 表中、 B k : ブラック、 L B k : ライトブラック、 Y : イエロー、 M : マゼンタ、 L M : ライトマゼンタ、 C : シアン、 L C : ライトシアンを表す。

[表 7]

	実施例 4					
	Bk	Y	M	LM	C	LC
着色剤 1-A	8.0					
着色剤 1-B		8.0				
着色剤 1-C			8.0	2.0		
着色剤 1-D					8.0	2.0
オルフインE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
プロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル						
1, 2-ペンタンジオール						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

[表 8]

	実施例 5						
	Bk	LBk	Y	M	LM	C	LC
着色剤 2-A	8.0	4.0					
着色剤 2-B			8.0				
着色剤 2-C				6.0	1.5		
着色剤 2-D						5.0	1.25
オルフインE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル							
プロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル							
1, 2-ペンタンジオール							
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

[表 9]

	実施例 6					
	Bk	Y	M	LM	C	LC
着色剤 3-A	8.0					
着色剤 3-B		8.0				
着色剤 3-C			8.0	2.0		
着色剤 3-D					6.0	1.5
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
プロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル						
1, 2-ペンタンジオール						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

[表 10]

	比較例 2					
	Bk	Y	M	LM	C	LC
Bk分散液(カーボンブラック)	4.0					
Y分散液(C. I. ピグメントイエロー-151)		4.0				
M分散液(C. I. ピグメントレッド160)			4.0			
C分散液(C. I. ピグメントブルー-60)				4.0		
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
プロピレングリコールモノブチルエーテル						
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
1, 2-ペンタンジオール						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

〔実施例4～6のインクセット、比較例2のインクセット〕

本発明の実施例4～6のインクセットおよび比較例2のインクセットは、前記表7～10に示す“Bk, Y, M; LM, C, LC”または“Bk, LBk, Y, M, LM, C, LC”の組み合わせからなる。

なお、表10中の比較例2における「Bk分散液」は、C. I. ピグメントブラック7であるカーボンブラック(ラーベンC:コロンビアンカーボン株式会社製)4.0重量%と一般的なアクリル系分散剤3重量%と水20重量%とを、サンドミル(安川製作所製)中で分散させて作製した。その他の色に関しても同様にして「Y分散液」、「M分散液」、「C分散液」を作製した。用いた着色剤を以下に示す。

Y : C. I. ピグメントイエロー151

M : C. I. ピグメントレッド160

C : C. I. ピグメントブルー60

〔インクの評価〕

＜評価7：吐出安定性＞ 〈評価8：分散安定性〉

実施例4～6および比較例2の各インクについて、前記した“評価1、評価2”と同一条件で「評価7：吐出安定性」「評価8：分散安定性」の評価を行った。その結果を表11に示す。

[表 1 1]

	B k		L B k		Y		M		L M		C		L C	
	吐出 安定 性	分散 安定 性												
実施例 4	A	1.0	—		A	1.0								
実施例 5	A	1.0												
実施例 6	A	1.0	—		A	1.0								
比較例 2	C	1.8	—		C	3.1	C	2.0	C	1.3	C	1.5	C	1.3

<評価 9 : 表面張力>

協和界面科学製の自動表面張力計 CBVP-Z 型でインクの表面張力を測定した。結果を表 1 2 に示す。

[表 1 2]

[表 1 2 各インクの表面張力 (単位 ; m N / m)]

	B k	L B k	Y	M	L M	C	L C
実施例 4	29.5	—	29.4	32.2	32.4	28.6	28.9
実施例 5	29.5	29.4	32.2	31.4	31.7	30.5	30.9
実施例 6	29.5	—	29.4	32.2	32.3	28.6	28.8
比較例 2	30.2	—	29.9	31.2	31.6	29.9	29.4

<評価 10：発色性>

PM-770Cを改良し、夫々のインクセット用いて評価用に改良ドライバーを準備し、Y, M, C, R, G, Bkの100% dutyを印刷した。夫々得られたY, M, C, R, G, Bkの彩度を測定した。

評価の基準は以下のようにした。印刷は以下の評価紙で行った。結果を表13に示す。

「評価基準」

- ・彩度が80以上 A
- ・彩度が70以上80未満 B
- ・彩度が60以上70未満 C
- ・彩度が60未満 D

「評価紙」

紙5：Xerox 4024 紙 (Xerox 社)

紙6：上質普通紙 (セイコーエプソン社製)

紙7：フォト・プリント紙2

紙8：スーパーファイン用紙

<評価 11：定着性>

PM-770Cを改良し、夫々のインクセット用いて、Y, M, C, R, G, B, Bkのグラデーションパターンを印刷し、夫々のインクセットで得られた印刷物の定着性を評価した。評価の基準は以下のようにした。印刷は以下の評価紙(光沢紙1～3：エプソン販売)で行った。結果を表13に示す。

「評価基準」

- ・すべての色で定着性が良好 A
- ・すべての色で定着性が不充分なところがある。 B
- ・すべての色で定着性が不充分 C

「評価紙」

光沢紙1：フォト・プリント紙2

光沢紙 2 : PM写真用紙

光沢紙 3 : 光沢フィルム

＜評価 12 : グラデーション印刷の光沢の均一性(光沢ムラ)＞

夫々のインクセットを用い、PM-770Cを使用してY, M, C, R, G, B, BKのグラデーションパターンを印刷し、夫々のインクセットで得られた印刷物の光沢感を目視で観察した。評価の基準は以下のようにした。印刷は、前記した評価紙(光沢紙 1 ~ 3 : エプソン販売)で行った。結果を表 13 に示す。

「評価基準」

- ・光沢が均一で気にならない。 A
- ・光沢がやや不均一 B
- ・光沢が不均一で画質として気になる。 C

[表 13]

評価紙	発色性				定着性			光沢ムラ		
	紙5	紙6	紙7	紙8	光沢紙1	光沢紙2	光沢紙3	光沢紙1	光沢紙2	光沢紙3
実施例 4	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 5	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 2	D	D	B	C	B	C	B	C	C	B

〔本発明の実施例 7 に係るインクの調製〕

下記表 14 に示す組成を有するインクは、前記実施例 1 ~ 3 に係るインクの調製と同様、次の操作によって調製した。

予め、前記で得た着色剤を除いた水性媒体を調製し、これを、攪拌状態で、前

記で得た着色剤の分散液に徐々に滴下し、充分に攪拌した。これを5 μmのメンブランフィルターで濾過してインクを得た。

協和界面科学製の自動表面張力計C B V P - Z型で各インクの表面張力を測定した。その結果を表14に示す。

下記表14において、オルフィンE 1010(日信化学工業製), オルフィンS T G(日信化学工業製), サーフィノール465(エアープロダクト社製)は、アセチレングリコール系界面活性剤であり、サーフィノール61(エアープロダクト社製)は、アセチレンアルコール系界面活性剤である。また、D E G m B Eは、ジエチレングリコールモノブチルエーテルであり、T E G m B Eは、トリエチレングリコールモノブチルエーテルである。なお、表中、B k : ブラック, Y : イエロー, M : マゼンタ, L M : ライトマゼンタ, C : シアン, L C : ライトシアンを表す。

〔実施例7のインクセット〕

実施例7のインクセットは、下記の表14に示す「B k, Y, M, L M, C, L C」の組み合わせからなる。

[表14]

		実施例7					
		Bk	Y	M	LM	C	LC
着色剤	着色剤 4-A	7.5	-	-	-	-	-
	着色剤 4-B	-	5.0	-	-	-	-
	着色剤 4-C	-	-	5.5	1.5	-	-
	着色剤 4-D	-	-	-	-	4.5	1.0
アセチレングリコール系 界面活性剤	オルフィン E1010	1.00	-	-	-	-	-
	オルフィン S T G	-	-	1.00	1.00	-	-
	サーフィノール 465	-	-	-	-	1.20	1.20
アセチレングリコール系 界面活性剤	サーフィノール 61	-	0.50	-	-	-	-
グリコールエーテル類	D E G m B E	5.00	-	-	-	-	-
	T E G m B E	-	5.00	-	-	10.00	10.00
1,2-アルキレン グリコール	1,2-ペンタンジオール	-	2.00	-	-	-	-
	1,2-ヘキサンジオール	-	3.00	5.00	5.00	3.00	3.00
	1,6-ヘキサンジオール	-	-	5.00	5.00	-	-
グリセリン	グリセリン	14.00	14.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	ジエチレングリコール	-	-	7.00	7.00	5.00	5.00
	チオグリコール	-	-	3.50	3.50	-	-
	1,3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	-	2.00	-	-	-	-
pH調整剤	トリエタノールアミン	0.80	0.70	1.00	1.00	0.90	0.90
	水酸化カリウム	-	-	0.10	0.10	-	-
防黴剤	プロキセル X L-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
防錆剤	ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)		34	34	34	34	32	32

〔インクの評価〕

<評価 1 3 : 印字品質>

前記表 1 4 の各インク(実施例 7 に係るインク)について、インクジェットプリンタ MJ-930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて以下の各紙にアルファベットの大文字と小文字の各 24 文字を印刷し、目視で観察し、以下の基準で評価した。

S A : 全紙に滲みの発生が無く、印字濃度も高い。

A A : 全紙に滲みの発生はないが、S A ランクに比較して印字濃度が低い。

A : 2 ~ 3 紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

B : 全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

C : 全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた紙は、Conqueror 紙, Favorit 紙, Modo 紙, Rapid Copy 紙, エプソン EPP 紙, Xerox P 紙, Xerox 4024 紙, Xerox 10 紙, Neenah Bond 紙, Ricopy 6200 紙, やまゆり紙(再生紙), Xerox R 紙(再生紙)の 12 紙である。

<評価 1 4 : 耐水性>

評価 1 3 の印字品質試験で得られた印刷物の印字部分に 1 m l のイオン交換水を滴下し、20 分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A : 全紙に変化が無い。

B : 印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C : 印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため、文字の認識が困難である。

<評価 1 5 : 分散安定性(1)>

各インクをガラス製のサンプル瓶(50ml)に入れ密封して、60°Cで2週間放置し、放置前後でのインクの粘度を測定した。測定は、レオメトリックスサイエンティフィックRFS2を用いて、20°C, 150S⁻¹の条件で行った。得られた結果は、以下に示す基準で評価した。

S A : 変化量が±0.02mPa・s未満

A A : 変化量が±0.02以上で、0.05mPa・s未満

A : 変化量が±0.05以上で、0.1mPa・s未満

B : 変化量が±0.1以上で、0.3mPa・s未満

C : 変化量が±0.3mPa・s以上

<評価16：分散安定性(2)>

各インクを、ガラス製サンプル瓶(50ml)に入れ密封をして、60°Cで2週間放置し、沈降物および異物の発生の有無を調べ、以下の基準で評価した。

A : 沈降物、異物の発生がない。

B : 沈降物、異物の発生がある。

<評価17：目詰まり信頼性>

各インクをセイコーホーリング製インクジェットプリンタMJ-930Cのヘッドにそれぞれ充填し、10分間連続して英数文字を印刷する。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、40°C、湿度25%の環境下で2週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した回数(復帰動作の回数)を調べ、以下の基準で評価した。

S A : 0～1回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

A A : 2～3回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

A : 3～4回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

B : 5 ~ 6 回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

C : 7 回の復帰動作でも、放置前と同等の印字品質が得られなかつた。

<評価 18 : 吐出安定性>

各インクについて、インクジェットプリンタ MJ-930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、Xerox P 紙に連續で英数文字の印刷を行い、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

S A : 50000 枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

A A : 印字枚数が 10000 枚以上 50000 未満で、ドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

A : 印字枚数が 1000 枚以上 10000 枚未満で、ドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

B : 100 枚以上 1000 枚未満で、ドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C : 100 枚未満で、ドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

<評価 19 : 耐擦性>

各インクをセイコーエプソン製インクジェットプリンタ MJ-930 のヘッドを用いて、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに、10 mm × 10 mm の領域に 100% duty でベタ印刷し、25 °C の温度で 1 時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN 2(商標)を用いて、500 g 荷重で速度 10 mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A : 2 回擦っても全く汚れが生じない。

B : 1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C : 1回の擦りで汚れが発生する。

<評価 20 : 速乾性>

各インクについて、インクジェットプリンタ MJ-930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、Xerox P紙に 10mm × 10mm の領域に 100% duty でベタ印刷をしてから、10秒後にその印刷部分に新品の同紙を置いて 300g の重りを乗せて、10秒放置後に取り外し、後者の用紙にインクが付着しているかどうかを確認した。その結果を、以下の基準で評価した。

A : インクの付着が無い

B : インクの付着がある。

上記評価 13 ~ 20 の結果を表 15 に示す。

[表 15]

	実施例 7					
	Bk	Y	M	LM	C	LC
評価 13 : 印字品質	SA	SA	SA	-	SA	-
評価 14 : 耐水性	A	A	A	A	A	A
評価 15 : 分散安定性 (1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA
評価 16 : 分散安定性 (2)	A	A	A	A	A	A
評価 17 : 目詰まり信頼性	AA	AA	AA	AA	AA	AA
評価 18 : 吐出安定性	SA	SA	SA	SA	SA	SA
評価 19 : 耐擦性	A	A	A	A	A	A
評価 20 : 速乾性	A	A	A	A	A	A

＜評価 2 1：発色性＞ ＜評価 2 2：定着性＞

＜評価 2 3：グラデーション印刷の光沢の均一性(光沢ムラ)＞

実施例 7 のインクについて、前記した “評価 1 0 ~ 1 2” と同一条件で「評価 2 1：発色性」「評価 2 2：定着性」「評価 2 3：グラデーション印刷の光沢の均一性(光沢ムラ)」の評価を行った。その結果を表 1 6 に示す。

[表 1 6]

評価紙	発色性				定着性			光沢ムラ		
	紙 5	紙 6	紙 7	紙 8	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 7	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A

以上、前記各表から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 7 によれば、評価紙しに対して高品質の印刷画像が得られ、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができることが分かった。また、実施例 7 よりは、実施例 4 ~ 6 のほうが、例えば発色性などに優れていることが分かった。

＜産業上の利用可能性＞

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、普通紙、コート紙等のインクジェット記録用専用紙等の記録媒体に対して高品質の印刷画像が得られ、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができ、分散安定性、吐出安定性、保存安定性に優れる作用効果が生じる。

請求の範囲

1. 少なくとも顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤、浸透剤、水よりなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラック、イエロー、マゼンタおよびシアンの組み合わせからなることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

2. 前記ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンが、少なくとも1種類以上のブラックインク、少なくとも1種類以上のイエローインク、少なくとも1種類以上のマゼンタインク、少なくとも1種類以上のシアンインクの組み合わせからなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

3. 前記ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンが、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のブラックインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のイエローインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のマゼンタインク、少なくとも添加濃度が異なる1種類以上のシアンインクの組み合わせからなることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のインクジェット記録用インクセット。

4. 前記ブラック着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブラック7であり、前記イエロー着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントイエロー55, 74, 110, 128, 150, 155, 180から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記マゼンタ着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントレッド122, 202, 209から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記シアン着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16から選択される1種または2種以上の顔料であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

5. 少なくとも顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤、浸透剤、水よりなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラック、イエロー

一，マゼンタ，シアン，オレンジおよびグリーンの組み合わせからなることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

6. 前記ブラック着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブラック7であり、前記イエロー着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントイエロー55, 74, 110, 128, 150, 155, 180から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記マゼンタ着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントレッド122, 202, 209から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記シアン着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記オレンジ着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントオレンジ36, 43から選択される1種または2種以上の顔料であり、前記グリーン着色剤に使用される顔料が、C. I. ピグメントグリーン7, 36から選択される1種または2種以上の顔料であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のインクジェット記録用インクセット。

7. 前記“顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤”の添加量が、0.5～30重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

8. 前記“顔料および／または染料を包含するポリマー”が、ポリアクリル酸エステル，スチレンーアクリル酸エステル共重合体，ポリスチレン，ポリエステル，ポリアミド，ポリイミド，含珪素ポリマー，含イオウポリマーからなる群から選ばれたものを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

9. 前記“顔料および／または染料を包含するポリマー”が、重合性界面活性剤とモノマーとの重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

10. 前記重合性界面活性剤が、構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを有することを特徴とする請求の範囲第9項に記載のインクジェット記録用インクセット。

11. 前記重合性基が、ビニル基、アクリル基、アクリロイル基、メタクロイル基からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のインクジェット記録用インクセット。

12. 前記親水基が、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のインクジェット記録用インクセット。

13. 前記“顔料および／または染料を包含するポリマー”が、架橋構造を有する重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項または第8項～第12項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

14. 前記架橋構造を有する重合体が、重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの重合体であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載のインクジェット記録用インクセット。

15. 前記架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤が、重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、少なくとも架橋性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴とする請求の範囲第13項または第14項に記載のインクジェット記録用インクセット。

16. 前記インクジェット記録用インクセットのインクが、表面張力を40mN/m以下にする物質及びグリセリンを更に含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

17. 前記“表面張力を40mN/m以下にする物質”が、少なくともアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1,2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録用インクセット。

18. 前記“表面張力を40mN/m以下にする物質”が、少なくともアセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤から選ばれた1種以上と、グリコールエーテル類および／または1,2-アルキ

ングリコールから選ばれた 1 種以上とからなる物質であることを特徴とする請求の範囲第 16 項または第 17 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

19. 前記“アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤”が、2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3、6-ジオールおよび／または該 2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオールにエチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基が平均で 30 個以下付加したものであることを特徴とする請求の範囲第 17 項または第 18 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

20. 前記グリコールエーテル類が、ジエチレングリコールモノ(炭素数 4～8 のアルキル)エーテル、トリエチレングリコールモノ(炭素数 4～8 のアルキル)エーテル、プロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル、ジプロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテルから選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求の範囲第 17 項または第 18 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

21. 前記 1,2-アルキレングリコールが、1,2-(炭素数 4～10 のアルキル)ジオールであることを特徴とする請求の範囲第 17 項または第 18 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

22. 前記“プロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル、ジプロピレングリコールモノ(炭素数 3～6 のアルキル)エーテル”が、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求の範囲第 20 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

23. 前記 1,2-アルキレングリコールが、1,2-ペンタンジオールおよび／または 1,2-ヘキサンジオールであることを特徴とする請求の範囲第 17 項、第 18 項または第 21 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40, C09B67/08, C09C3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-7961 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims; working example; Par. Nos. [0042] to [0046] (Family: none)	1,2,4,7,8, 13,16-23
Y		3,5,6,9-12, 14,15
Y	JP 2-127482 A (Canon Inc.), 16 May, 1990 (16.05.90), Claims; working example (Family: none)	3
Y	JP 10-315445 A (Konica Corporation), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; working example (Family: none)	3
Y	EP 879857 A2 (Canon Inc.), 25 November, 1998 (25.11.98), Claims & JP 2000-7964 A	3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August, 2001 (07.08.01)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2001 (14.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/2679 A1 (Kanebo, Ltd.), 03 February, 1994 (03.02.94), Claims & US 6051036 A & JP 6-57654 A	5,6
Y	US 5965634 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims; column 4, lines 16 to 33; column 4, lines 43 to 46; working example & JP 10-176130 A	9-12,14,15
Y	JP 10-316909 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; working example (Family: none)	9-12,14,15
Y	JP 9-279053 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; working example (Family: none)	9-12,14,15
Y	JP 10-120957 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; working example (Family: none)	9-12,14,15
Y	JP 10-77430 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims; working example (Family: none)	9-12,14,15
PX PY	EP 1077238 A1 (Seiko Epson Corporation), 21 February, 2001 (21.02.01), Claims; working example & JP 2001-123098 A	1-4,7-23 5,6
PX PY	JP 2000-186244 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 04 July, 2000 (04.07.00), working example 5 (Family: none)	1,2,4-8,13, 16-23 3,9-12,14,15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21,
B41M5/00-5/40, C09B67/08, C09C3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-7961 A (大日本インキ化学工業株式会社), 11. 1月. 2000 (11. 01. 00), 特許請求の範囲, 実施例, 段落番号(0042)-(0046), (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7, 8, 13, 16-23
Y		3, 5, 6, 9-12, 14, 15
Y	JP 2-127482 A (キャノン株式会社), 16. 5月. 1990 (16. 05. 90), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 08. 01	国際調査報告の発送日 14.08.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千弥子 印 電話番号 03-3581-1101, 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 10-315445 A (コニカ株式会社), 2. 12月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	3
Y	EP 879857 A2 (キャノン株式会社), 25. 11月. 1998 (25. 11. 98), 特許請求の範囲&JP 2000-7964 A	3
Y	WO 94/2679 A1 (鐘紡株式会社), 3. 2月. 1994 (03. 02. 94), 特許請求の範囲&EP 605730 A1&US 6051036 A&JP 6-57654 A	5, 6
Y	US 5965634 A (三菱鉛筆株式会社), 12. 10月. 1999 (12. 10. 99), 特許請求の範囲, 第4欄第16~ 33行, 第4欄第43~46行, 実施例&JP 10-176130 A	9-12, 14, 15
Y	JP 10-316909 A (三菱化学株式会社), 2. 12 月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (フ アミリーなし)	9-12, 14, 15
Y	JP 9-279053 A (三菱化学株式会社), 28. 10 月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (フ アミリーなし)	9-12, 14, 15
Y	JP 10-120957 A (三菱鉛筆株式会社), 12. 5 月. 1998 (12. 05. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (フ アミリーなし)	9-12, 14, 15
Y	JP 10-77430 A (三菱鉛筆株式会社), 24. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミ リーなし)	9-12, 14, 15
PX PY	EP 1077238 A1 (セイコーエプソン株式会社), 2 1. 2月. 2001 (21. 02. 01), 特許請求の範囲, 実施 例&JP 2001-123098 A	1-4, 7-23 5, 6
PX PY	JP 2000-186244 A (大日本インキ化学工業株式会 社), 4. 7月. 2000 (04. 07. 00), 実施例5 (フ アミリーなし)	1, 2, 4-8, 13, 16-23 3, 9-12, 14, 15